



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95119623.5

[51]Int.Cl⁶

[43]公开日 1996年7月24日

H01M 4/74

[22]申请日 95.11.28

[30]优先权

[32]94.11.28[33]JP[31]293286/94

[71]申请人 片山特殊工业株式会社

地址 日本国大阪府

[72]发明人 杉川裕文

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 章鸣玉

H01M 4/80 H01M 4/04

H01M 4/26 H01M 4/32

权利要求书 5 页 说明书 36 页 附图页数 20 页

[54]发明名称 由金属纤维制电池电极基板用的金属多孔体及电极板的制造

[57]摘要

金属粉末或金属粉末与树脂粘结剂混炼而形成混合物,将金属粉末或混合物通过纺丝用的喷嘴挤出,把具有 $1.0\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 的线径的金属纤维纺丝,继而把这些纺成的金属纤维制成无纺布状、织物状、编物状等多孔质的布匹状。此后,进行脱灰、烧结。在该电极基板用的金属多孔体的开孔中,填入活性物质而制成电池用极板。或者,不用树脂粘结剂,而将金属粉末用加大压力的方法,通过纺丝用喷嘴挤出,将金属纤维纺成丝。由上述金属粉末形成的金属纤维等,采用高压高速流体,交织成三维网络,将这个交织的薄板加压并在金属熔点以下加热,使交织纤维的交点直接粘合而制成。

(BJ)第 1456 号

BEST AVAILABLE COPY

权 利 要 求 书

1. 电池电极基板用的金属多孔体,其特征在于:具有多孔性纤维结构或三维网络结构,其中围绕多孔纤维结构或三维网络结构的孔的骨架是由金属粉末制成的金属纤维形成的。

2. 按权利要求1所述的金属多孔体,其中金属粉末粒径为 $0.1\text{--}5\mu\text{m}$,金属纤维的直径为 $1.0\text{--}100\mu\text{m}$,多孔性纤维结构体或三维网络结构体的厚度为 $5\text{--}5000\mu\text{m}$ 。

3. 按权利要求1所述的金属多孔体,其中多孔性纤维结构体由无纺布状、织物状、编物状、毛毡状、滤网状、多孔状、网状结构组成;三维网络结构体由发泡状、海绵状、蜂窝状结构组成。

4. 按权利要求1所述的金属多孔体,其中金属纤维的表面是电镀的。

5. 按权利要求1所述的金属多孔体,其中多个具有相同形状的金属多孔体或多个具有不同形状的金属多孔体互相叠层。

6. 按权利要求1所述的金属多孔体,其中金属纤维制成的金属多孔体复盖着一种或两种选自以下组的物质,它们是电镀的有机物质或无机物质形成的金属多孔体和具有多个孔的导电性金属箔。

7. 电池电极基板用的金属多孔体,其特征在于:具有多孔性纤维结构或三维网络结构,其中围绕多孔纤维结构或三维网络结构的孔的骨架是由金属纤维形成的,它们互相缠绕,交叉点的金属纤维表面熔融以使金属纤维互相连接。

8. 按权利要求7所述的金属多孔体,其中金属纤维是用如下方法之一形成的:收缩拉延法、金属纤维纺丝法、金属箔切割法或用振动振动法来切割金属棒或复绕的金属箔。

9. 按权利要求7所述的金属多孔体,其中金属纤维由每根长

1mm—60mm 的短纤维组成。

10. 按权利要求 7 所述的金属多孔体,其中金属纤维的直径为 1.0—100 μm ,多孔性纤维结构体或三维网络结构体的厚度为 5—5000 μm 。

11. 按权利要求 7 所述的金属多孔体,其中多孔性纤维结构体由无纺布状、织物状、编物状、毛毡状、滤网状、多孔状、网状结构组成;三维网络结构体由发泡状、海绵状、蜂窝状结构组成。

12. 按权利要求 7 所述的金属多孔体,其中多孔性纤维结构或三维网络结构上形成有微孔和大量通孔。

13. 按权利要求 12 所述的金属多孔体,其中通孔是圆形、矩形或菱形的,以使金属多孔体为冲孔样、网状或板条状。

14. 按权利要求 12 所述的金属多孔体,其中用作电极板引线的条状部是在不形成通孔的区域上形成的。

15. 按权利要求 7 所述的金属多孔体,其中金属纤维的表面是电镀的。

16. 按权利要求 1 所述的金属多孔体,其中多个具有相同形状的金属多孔体或多个具有不同形状的金属多孔体互相叠层。

17. 按权利要求 1 所述的金属多孔体,其中金属纤维制成的金属多孔体复盖着一种或两种选自以下组的物质,它们是电镀的有机物质或无机物质形成的金属多孔体和具有多个孔的导电性金属箔。

18. 在按权利要求 1 所述的金属多孔体上施加活性物质形成的电池电极板。

19. 在按权利要求 7 所述的金属多孔体上施加活性物质形成的电池电极板。

20. 按权利要求 18 所述的电池电极板,其中电池电极板用作镍氢电池、镍镉电池、锂一次电池或锂二次电池的电极板。

21. 按权利要求 19 所述的电池电极板,其中电池电极板用作镍

氢电池、镍镉电池、锂一次电池或锂二次电池的电极板。

22. 制造电池电极板用金属多孔体的方法,其特征在於包括以下步骤:

将金属粉末与树脂粘结剂混练而成混合物;

将混合物从纺丝喷嘴挤出纺成金属纤维;

将纺成的金属纤维形成多孔性纤维结构体或三维网络结构体。

23. 按权利要求 22 所述的制造金属多孔体的方法,其中树脂粘结剂被烧光,金属粉末被烧结。

24. 按权利要求 22 所述的制造金属多孔体的方法,其中金属粉末以 70—97 的百分比与树脂粘结剂混合。

25. 按权利要求 22 所述的制造金属多孔体的方法,其中从喷嘴挤出的连续金属纤维通过空气运动连续地卷曲成线圈状。

26. 按权利要求 22 所述的制造金属多孔体的方法,其中大量纺成的连续金属纤维被卷绕;卷绕的连续金属纤维被送入输送机;输送机振动,使连续金属纤维互相联结成网络,形成具有多孔结构的板材。

27. 制造电池电极基板用金属多孔体的方法,其特征在於包括以下步骤:

将金属粉末从纺丝喷嘴挤出纺成金属纤维;

将纺成的金属纤维形成多孔性纤维结构体或三维网络结构体。

28. 按权利要求 22 所述的制造金属多孔体的方法,其中多孔纤维结构或三维网络结构被烧结。

29. 制造电池电极基板用金属多孔体的方法,其特征在於包括以下步骤:

将包含金属纤维的连结板放在支承体上;

向连结板喷射高压、高速液体,使金属纤维互相交联,从而使金属纤维形成三维板材;

将包含交织的金属纤维的三维板材在加压和低于金属纤维熔点的温度下加热,使交叉点的金属纤维表面熔融。

30. 按权利要求 29 所述的制造金属多孔体的方法,其中包含交联的金属纤维的三维板材是在非氧化氛围中加压加热的,并且在存在 H_2 的氛围中进行连续还原。

31. 按权利要求 29 所述的制造金属多孔体的方法,其中,将高压柱状水流用作高压高速流体,以垂直方向喷射到放在支承体上的连结板上,以形成金属纤维交联的板材;将此板材在加压条件下加热。

32. 按权利要求 29 所述的制造金属多孔体的方法,其中,在支承体的上表面上形成凸部,以便在金属纤维交联而成的板材相应于凸部的部位形成通孔。

33. 按权利要求 32 所述的制造金属多孔体的方法,其中,在不形成凸部的支承体上以预定的间隔形成条状部,以便在金属纤维交联而成的板材上对应于条状部形成用作电池电极引线的部分。

34. 按权利要求 29 所述的制造金属多孔体的方法,其中,连结板包括用收缩拉延法、金属纤维纺丝法或金属箔切割法形成的连续的细金属纤维;或用振颤振动法切割金属棒或复绕的金属箔形成的短丝。

35. 按权利要求 34 所述的制造金属多孔体的方法,其中,用金属纤维纺丝法将金属粉末形成金属纤维。

36. 制造电池电极基板用金属多孔体的方法,其特征在于包括以下步骤:

用针刺法将连结板的金属纤维相互作三维交织,形成板材;

在加压和低于金属纤维熔点的温度下加热,使交叉点的金属纤维表面熔融。

37. 按权利要求 22 所述的制造金属多孔体的方法,其中包含金

属纤维的多孔性纤维结构或包含金属纤维的三维网络结构是电镀的。

38. 按权利要求 29 所述的制造金属多孔体的方法,其中包含金属纤维的多孔性纤维结构或包含金属纤维的三维网络结构是电镀的。

说明书

由金属纤维制电池电极 基板用的金属多孔体及电极板的制造

本发明是有关电池电极基板所用的金属多孔体、电池电极板及其制造方法。具体说来、它是有关镍氢电池、镍镉电池、锂一次电池、锂二次电池等正极板或负极板而制成电极板的基板成为金属多孔体,而在该金属多孔体中填入活性物质而形成的电极板及其制造方法。

过去,一般说来,镍氢电池、镍镉电池的正极板及负极板制成的电极板的基板,主要是采用冲床将铁板加工空穴并将其镀镍的冲孔金属,同时对该冲孔金属填入活性物质而制成电极板。这种电极板在圆筒型电池的情况下,带状的正极板和负极板用隔板分开,并将其卷成旋涡状压藏入里面。在方形电池的情况下,正极板与负极板用隔板分开而叠层藏入之内。

另外,由锂一次电池的正板板及负极板制成的电极板的基板,主要是采用由金属板(SVS、Ti等)加工成板条网。在该板条网中填入活性物质而制成电极板。在锂二次电池中,其正极板是在铝箔的金属芯材的两面上将活性物质按所要求的厚度涂成,而负极板是由铜箔在金属芯材的两面将活性物质涂上一定厚度而成的。

近来,上述镍氢电池、镍镉电池及锂一次电池的电极板用的基板,对树脂的发泡体、无纺布、筛网进行化学镀装,并进行导电处理后,再进行电镀,然后脱灰、烧结而成金属多孔体。

上述金属板加工空穴而制成冲孔金属,在用作镍氢电池等电极板的基板的情况下,存在着下述缺点:

①由于用冲床加工空穴,使开孔部分成凹口,材料损耗非常大。例如开孔率在 50% 的情况下,材料的一半就损耗了,结果成本提高。

②需要加工空穴的冲床加工费用高。

③由于开孔是二维的,只限于开孔率为 50%。所以,即使多加活性物质也受到了限制。

④在提高电池容量时,板厚度更薄,采用开孔率大的基板,如增加活性物质的填入量,这固然是好的。然而,根据上述的理由,开孔率受到了限制。而且,现在板厚度只能在 $60\sim 80\mu\text{m}$,要达到 $60\mu\text{m}$ 以下时,板厚越薄,材料费用越高。而且,即使在镀饰工艺中,镀装效率差,加工费用高。然而,当板厚较薄时,用冲床钻孔,容易发生变形和缺陷,因而这这也是一个问题。

另外,锂一次电池的电极板的基质,采用金属板加工成板条网。当用金属板加工板条网时,由于局部应力集中而发生变形、翘曲、失去平整度。这种产生变形、翘曲的板条网存在下列问题:为了降低成本而受限制,对变形要用矫平机加工修正,然后才能填入活性物质,随后,不仅要按电池规格的尺寸切断,而且板条网加工过程中产生变形,在切断时要重新修整,且板条网容易在缺陷部分发生断裂,介入隔板旋转时,由于该缺陷及变形而容易产生泄漏。另外,对锂一次电池来说,电极板的强度有限。虽然开孔率大是有利的,但现有的板条网在结构上开孔率只能达到 63%,并且存在开孔率越大,加工费用越高的问题。

上述冲孔金属及更换板条网的电极板的基板对上述树脂基材进行电镀等而脱灰、烧结成金属多孔体,它具有开孔率大、填入活性物质的量增大的优点,但是,由于必须进行化学镀、电镀,所以工艺复杂、生产效率低、需使用电镀液等药品。同时,由于大量使用电能,因此成本高。并且,必须对处理液加以管理,对公害要考虑实施对策。

再说,过去对有机纤维表面进行化学镀装等导电处理后,在其外

表面涂上 $25\sim 50\mu\text{m}$ 电镀层,使外径加大。然后,进行脱灰烧结而使有机纤维烧失,从而使烧失的有机纤维部分成为空洞。也就是说,成为具有外径尺寸大的空洞的金属圆筒状。即制成的金属多孔体是由具有空洞的金属筒作骨架而定位围绕的一种结构。

将上述金属多孔体用作电极板时,虽然活性物质可填入空位,但是活性物质不能填入上述金属筒的空洞上,电极板成为无效部分。并且,由于金属筒外径大,而围绕在这个金属筒的空位部分要小,体积比例大,因而存在其中的活性物质填入量少的缺点。

另外,由有机纤维组成布匹的结构体,例如,在有机纤维组成的无纺布上导电处理后,再进行电镀时,在布匹的表面上附着一定厚度的金属,但是在布匹的内部(板厚方向的中央部分)也会附着金属,金属附着量在表面大约有一半左右。也就是说,要使表面及内侧均匀地形成金属骨架是困难的。

再说,以金属多孔体作为电池用电极板的场合,如上所述,在空位上填入活性物质,填入后达到规定的厚度进行加压。然而,在填入活性物质时,金属多孔体的厚度大,而在开孔率高的一方,就容易使活性物质填入。

但是,过去在有机纤维构成的无纺布等布匹结构体上导电处理后,进行电镀的金属多孔体不容易使其厚度加大,因而填入活性物质也困难。

过去,有机纤维无纺布,其纤维量为 $40\sim 50\text{g}/\text{m}^2$,树脂粘结剂量为 $20\text{g}/\text{m}^2$,总重量为 $60\sim 70\text{g}/\text{m}^2$,开孔率为 95%的情况下,最大的板厚为 $2.5\text{mm}\sim 3.5\text{mm}$ 。该板厚的无纺布进行导电处理、电镀、脱灰以及烧结,会使板厚减少,如欲确保板厚 1.6mm 是困难的。

而且,过去有机纤维无纺布,采用短纤维制造,用纺织梳棉机编制无纺布,用树脂粘结剂进行结线。如此制造的有机纤维无纺布,如图 28 所示,在纤维 f 的结线部分用树脂粘结剂粘结,而发生所谓膜

张的现象。

对上述无纺布作为导电处理,并进行电镀时,发生膜张结线部分的线径部分变大,由于脱灰烧结而使有机纤维烧失,由此结线部分产生空洞,如上所述该空洞部分不能填入活性物质,而成为无效部分,同时,由于结线部分的线径变大,因而存在空位减少、活性物质填入量减少的问题。

另外,作为电极板用的金属多孔体,其开孔率越大,活性物质填入量越多,电极板的寿命也越长。然而,各空位的面积小,金属与活性物质接触面积增大,这显然是有利的。即整个开孔率高,而且各空位面积小,这是好的。

然而,过去有机纤维表面上进行电镀而制造金属多孔体时,各个空位面积小,对有机纤维的网孔等组装是有必要的,然而,对各纤维表面施加镀层,由于有机纤维会被烧失,使整个开孔率减少,故存在因有机纤维烧失而形成空洞部分增多的问题。

另外,对于锂二次电池的电极板的基板,过去是采用铝箔和铜箔,这些金属无垢箔一方面拉伸,同时可在它两面涂敷相同厚度的活性物质。然而,由于强度小,不能提高传递速率。而且,在金属无垢箔的两表面不容易使活性物质涂上同一厚度,出现活性物质厚度不均的问题。这样,一旦发生活性物质厚度不均,那么就会在放电时及充电时出现活性物质不发生反应的部分。于是,就存在电池壳体内活性物质利用率差的问题。

作为电极板的基板要求的条件如下所述。但过去提供的电极板的基板,如上所述,是不能完全满足这些条件的。

(a)导电性良好。即电池的内阻小,且能顺利进行集电作用。

(b)开孔率大,即增大活性物质的填入量,能提高电池容量。

还有,即使开孔率大且活性物质填入量增加,如果活性物质与金属接触面积少,那么集电作用还不能顺利进行。因此,不仅开孔率要

大,而且活性物质与金属接触面积要大,这是必要的。

(c)不但最终的板厚要薄,而且抗张力要大。即板厚薄,电池壳体
内的贮容量增加,电池性能也就提高。

(d)备有集电用的引线部,同时,能低成本加工成所要求的形状。

鉴于上述过去出现的问题,本发明的目的在于提供一种对电极
板的基板能具备上述条件的电极基板用的金属多孔体,同时提供对
该金属多孔体内填入和涂布活性物质的电极板及其制造方法。

再说,本发明的目的还在于不仅不需要化学镀层等导电处理,也
不需要处理液的管理,不存在公害问题,而且不需要大量的电能,因
而成本低廉。

为达到上述目的,第一,本发明提供一种在多孔性纤维结构体或
三维网络结构体中,由金属粉末制成的金属纤维构成围绕这种结构
体空位的骨架,而形成的电池电极基板用的金属多孔体。

上述多孔体纤维结构体有无纺布状、织物状、编物状,毛毡状、滤
网状、多孔状、网状等结构。上述三维网络多孔体有发泡状、泡沫塑料
状、海绵状、蜂窝状等结构。

如上所述,由金属粉末制成的金属纤维做成无纺布状、织物状、
编物状等多孔纤维结构体或三维网络结构体形成的多孔质的布结构
体,是不要镀层工艺的。

另外,过去,有机纤维表面镀层由于有机纤维烧失,因此会发生
无效部分的空洞。但是,本发明是用金属纤维形成围绕空位的骨架,
所以不存在过去发生的空洞,填入活性物质且没有无效部分。这样
就可大大增加活性物质的填入量。

还有,对于过去筒状的金属纤维,由于金属纤维的实际情况,线
径可以做得很细,开孔率可以提高。因此,活性物质的填入量也增大。

即,考虑用同一喷咀纺丝的情况下,过去由于在纺丝的有机纤维
表面上进行镀层,所以其外径变大。对此,本发明由于纺丝纤维本身

大,而且活性物质与金属接触面积要大,这是必要的。

(c)不但最终的板厚要薄,而且抗张力要大。即板厚薄,电池壳体内的贮容量增加,电池性能也就提高。

(d)备有集电用的引线部,同时,能低成本加工成所要求的形状。

鉴于上述过去出现的问题,本发明的目的在于提供一种对电极板的基板能具备上述条件的电极基板用的金属多孔体,同时提供对该金属多孔体内填入和涂布活性物质的电极板及其制造方法。

再说,本发明的目的还在于不仅不需要化学镀层等导电处理,也不需要处理液的管理,不存在公害问题,而且不需要大量的电能,因而成本低廉。

为达到上述目的,第一,本发明提供一种在多孔性纤维结构体或三维网络结构体中,由金属粉末制成的金属纤维构成围绕这种结构体空位的骨架,而形成的电池电极基板用的金属多孔体。

上述多孔体纤维结构体有无纺布状、织物状、编物状,毛毡状、滤网状、多孔状、网状等结构。上述三维网络多孔体有发泡状、泡沫塑料状、海绵状、蜂窝状等结构。

如上所述,由金属粉末制成的金属纤维做成无纺布状、织物状、编物状等多孔纤维结构体或三维网络结构体形成的多孔质的布结构体,是不要镀层工艺的。

另外,过去,有机纤维表面镀层由于有机纤维烧失,因此会发生无效部分的空洞。但是,本发明是用金属纤维形成围绕空位的骨架,所以不存在过去发生的空洞,填入活性物质且没有无效部分。这样就可大大增加活性物质的填入量。

还有,对于过去筒状的金属纤维,由于金属纤维的实际情况,线径可以做得很细,开孔率可以提高。因此,活性物质的填入量也增大。

即,考虑用同一喷咀纺丝的情况下,过去由于在纺丝的有机纤维表面上进行镀层,所以其外径变大。对此,本发明由于纺丝纤维本身

是金属纤维,故没有必要进行镀层。相反,一旦脱灰、烧结时,该金属纤维的线径就会变细。

如此,开孔率一旦提高,那么相当于金属多孔体同一面积的活性物质的填入量就可增加。

由于活性物质不具备导电性,所以空位率加大,即使填入量提高,也不会提高电池特性。也就是,在活性物质中通电的金属纤维(骨架)的间隙狭小,如果金属纤维与活性物质接触面积变大,那就不能提高电池特性。

本发明中,提高上述开孔率的比例,可以增加金属纤维的数量,使金属纤维之间的间隙变小,与活性物质接触面积增加,且使活性物质有良好的导电性,从而可以提高电极板的特性。

另外,在纺织或编织的金属纤维中,由于呈缠绕布匹的结构,所以即使是布匹结构的表面及内侧,由金属制成的骨架都是均一的。因此,过去在有机纤维上进行电镀形成金属多孔体的情况下,表面金属附着量多,而内侧金属附着量少,且表面大约占一半左右。但是,本发明的金属多孔体都克服了此缺点。

上述金属粉末为 $0.1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$,由该金属粉末形成金属纤维,其线径为 $1.0\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 的连续纤维状或长纤维状是好的。线径细小的程度,与提高开孔率密切相关,一方面抑制开孔率的减少,另一方面就可以减少每一个空位面积。

另外,一旦将金属纤维制成连续纤维或长纤维,就可以提高抗张力。其抗张力可以达到过去对有机纤维进行电镀,脱灰、烧结成的金属多孔体的张力($2\sim 2.5\text{Kgf}/20\text{mm}$)的 1.5 倍 \sim 3 倍。所以,一边使金属多孔体拉伸,一边将活性物质输入填充,可增强金属多孔体的抗张力,以提高其速率。

还有,必要时可对上述金属纤维表面进行电镀。为此,一旦对金属纤维表面进行电镀,则金属多孔体的强度更大,抗张力提高、活性

物质填入时的传递速率亦提高了。

上述金属粉末是由金属单体、合金或由这些金属单体及合金的氧化物粉末,同时可以是一种上述金属粉末或多种上述金属粉末混合而成的。

然而,不限于上述金属粉末,还有 Ni、Cu、Al、Ag、Fe、Zn、Sn、In、Ti、Pb、V、Cr、Co 这些金属氧化物或这些金属合金、或其混合物是好的。为此,可以用于金属粉末的有各种金属或合金,并且可以用多种混合的上述金属,由这些混合金属形成金属纤维。

由上述金属粉末制成金属纤维的电池电极基板用的金属多孔体,其整体开孔率达 90% 以上,其厚度以 $5\mu\text{m}\sim 5000\mu\text{m}$ 为好。尤其,上述本发明的金属多孔体,其厚度是与过去相比较而形成的厚度。即过去在有机纤维上进行电镀而制成的金属多孔体,如前所述,纤维量为 $40\sim 50\text{g}/\text{m}^2$,粘结剂量为 $20\text{g}/\text{m}^2$,总重量为 $60\sim 70\text{g}/\text{m}^2$ 。在开孔率 95% 的有机纤维场合下,其厚度最大为 $2.5\text{mm}\sim 3.5\text{mm}$ 。将该有机纤维一旦进行导电处理、电镀、脱灰、烧结等处理,就不能确保最佳的厚度最大为 1.6mm 。厚度薄,那么填入活性物质就困难。

为此,本发明金属多孔体,由于金属纤维具有刚性和弹性,所以此厚度增大到 $3.3\sim 5.0\text{mm}$ 是容易达到的。即使脱灰、烧结也不会减到如上所述的厚度。通过表皮光轧机而板厚均一,其厚度确保为 1.6mm 以上。所以,与过去相比,容易填入活性物质。填入活性物质后,加压到 $1/2\sim 1/3$ 的厚度而达到规定的厚度。

上述金属多孔体以采用多片叠层为好。

为此,上述本发明的金属多孔体,与过去相比,由本发明人等提供的有机物或无机物制成的多孔体,并在其上进行镀层而形成的金属多孔体及/或将空穴的导电性金属箔叠层的电池电极基板用的金属多孔体是良好的。上述有机物是由树脂制的发泡体、筛网、无纺布做成的,并在这些多孔体上进行镀层后,进行脱灰、烧结而成金属多

孔体。

第二,本发明提供一种电池电极基板用的金属多孔体,其特征在于在多孔性纤维结构体或三维网络结构体中,将空孔围绕的骨格、与金属纤维一起交织起来,同时与金属纤维的表面相互间直接熔接而成。

上述金属纤维是Ni、Cu、Al、Ag、Fe、Zn、Sn、In、Ti、Pb、V、Cr、Co、这些金属的氧化物,或这些金属的合金或它们的混合物为好。尤其是以适当使用耐蚀性能优良的不锈钢、钛为好。上述不锈钢例如SUS304钢、含钼的SUS316钢以及含铌、钼的SUS444钢。另外,锂二次电池用的电极板用的基板中正极板采用铝、钛、不锈钢、碳,而负极板采用铜、镍、不锈钢、碳。

上述金属纤维采用由上述金属粉末制成的连续金属纤维都是好的,采用聚束伸线法、金属纤维纺丝法或金属箔切断法制成的金属细线,或者用金属棒或金属箔卷绕以发出音响的振动切削法切削而制成。

上述金属纤维由于三维交联容易,所以适当采用碱纤维也是可以的。但是,不仅限于短纤维,而且也可以采用连续纤维或长纤维。

上述金属多孔体,由于三维交织的金属纤维相互之间直接粘合而制成,故金属纤维的头尾部可以粘接,而且不会出现在形成的薄板表面上。在该金属多孔体中填充活性物质后,插入隔板而旋转时几乎不会引起泄漏问题。

上述金属多孔体的开孔率在锂二次电池用的基板以外为70~99%,在锂二次电池用基板中以30~60为好。

上述金属纤维,其线径为 $1\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$,短纤维场合下长度为1~60mm是好的。另外,不同长度纤维的混合使用也是可以的。然而,该金属多孔体的厚度在 $5\mu\text{m}$ ~ $5000\mu\text{m}$ 是可行的。

上述金属纤维制成的多孔性纤维结构体或三维网络结构体具有

微细的空孔,并设置有多个连通穴。连通穴可以有圆形、矩形或菱形,制成的薄板可以做成冲孔状、网状、板条状等。

另外,将上述不设连通穴的带状部分间隔设置,并在电极中设置引线部是可行的。

上述本发明第2的电池电极基板用的金属多孔体,由三维交织的金属纤维的交点直接熔接而形成的,故金属纤维的粘接点多,粘结附着坚固,提高了抗张力和电导率,与金属无垢箔相比,其抗张力及电导率都不错。所以,将该多孔体连续输送,填入活性物质时非常耐拉伸力,可以提高传递速率,从而提高生产率,而且,不会发生减量。再则,由于本发明的金属多孔体中具有三维结构,所以填入的活性物质不会脱落。

为此,这第2类的发明金属多孔体,与第1类的发明金属多孔体相同,开孔率为20~97%,板厚限制在5~5000 μm 范围。即,由于金属纤维的密度可限制,所以其厚度及开孔率也可以控制。一旦连通穴形成,该连通穴的比例得到控制,同时,连通穴所含的开孔率的比例也容易控制,因此开孔率增大到99%是可能的,活性物质的填入量亦增大。另外,比过去用的冲孔金属或板条网,板厚更薄,相同体积的电极板的卷绕数增多,可以提高电池的容量。

再则,有关上述第1类及第2类的本发明的金属多孔体由极细的金属纤维制成,同时具富有柔软性的特征。尤其是,它具有的柔软性与过去提供的冲孔金属、板条网不同,在填入活性物质后,按规定的大小,在切断工艺中施加外力,不在局部地方滞留而分散,所以难以发生变形,亦不会发生断裂。因此,既无断裂,又无变形,那么在收容电极板电池时,不会发生泄漏。

第2类发明的金属多孔体与第1类发明的金属多孔体相同,必要时,采用多片叠层为好。另外,在开孔的导电性金属箔或有机物或无机物的多孔体中,把镀层制成的金属多孔体,叠置起来也适于作电

池电极基板用的金属多孔体。

再说,本发明提供一种电池电极板,即在上述本发明的第1类及第2类的金属多孔体中填入活性物质而制成。该电池电极板为镍氢电池、镍镉电池、锂一次电池、锂二次电池用的电极板等。

具体说,例如,上述金属纤维由镍制成,在该镍纤维制成的金属多孔体上填入活性物质,从而制成镍氢电池用的极板,镍镉电池用的极板。

关于本发明的电池电极板,不存在无填入活性物质的空洞部分,其活性物质的填入量大,同时由于填入活性物质与金属纤维(骨架)的接触面积增大,所以可提高电池的特性。

本发明提供一种上述第1发明的电池电极基板用的金属多孔体的制造方法。该制造方法的特征在于,由金属粉末和树脂粘结剂混练而形成混合物,然后,将上述混合物用喷咀挤出而纺丝成金属纤维,再将上述纺成的金属纤维制成多孔纤维结构体或三维网络结构体。较好是将上述多孔纤维结构体或三维网络结构体进行脱灰和烧结。

由于上述树脂粘结剂在纺丝时对所要的粘度有一定要求,所以应有良好的粘度性能。例如,聚丙烯、聚酯、聚乙烯、聚丙烯腈、聚乙烯系列聚合物、聚酰亚胺、尼龙系列聚合物、聚氨酯、纤维素等,有机纤维形成的聚合物都是良好的。

上述金属粉末与树脂粘结剂的混合比例,金属粉末为70%~97%,较好的应该是85%~97%。

如此混合比例,如果是金属粉末为70%~97%,由于金属的比例非常多,那末未必要在后工序中采用镀层法将金属涂上。除非在必要的情况下,镀层才是良好的。

上述金属粉末的比例高,与树脂粘结剂的混合物纺丝而制成极细的纤维时,容易纺丝及延伸。例如,由上述纺丝用的喷咀中心部挤出,而形成芯部,与此同时,由喷咀的外部将树脂挤出而形成100%

树脂的护套部分。使芯部周围包复有护套部分，以复合纤维的方式而纺成丝。

或者，将上述金属粉末与树脂粘结剂的混合物，在上述纺丝用的喷咀内部间隔开孔，由设置多个挤出部挤出而形成多个芯部，同时，在这个芯部的间隙将树脂挤出，用 100% 树脂的部分，使分散的上述芯部，以围绕多芯结构的复合纤维形式而纺丝。

另外，将上述金属粉末与树脂粘结剂的混合物，在用上述纺丝用的喷咀挤出时，与不同熔融温度的其他树脂竞相挤出，冷却时以蜷曲形状的复合纤维而纺成丝。用这种方法，可以对纺丝的纤维给予蜷曲起来，容易制造出一定厚度的大的布结构体。

在上述方法把树脂粘结剂混合到金属粉末中。但是如不用树脂粘结剂，而仅仅将金属粉末用喷咀挤出而使金属纤维纺丝，将这种纺丝的金属纤维也可作为制成多孔性纤维结构体或三维网络结构体的电池电极基板用的金属多孔体的制造方法。这种场合，金属粉末与树脂粘结剂混合相比较，要高 30 倍至 70 倍，好的话，在 50 倍前后加大压力，用纺丝用的喷咀挤出而使纤维连续地纺丝。该方法，由于不采用树脂粘结剂，所以，由纺丝的金属纤维制成的多孔性纤维结构体或三维网络结构体，不必要脱灰，而仅仅绕结即可。

脱灰在 $800^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 中进行约 2 分钟，烧结是在气体氛围中达 $1000^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 进行约 2 分~10 分钟即可。

另外，关于由上述纺丝用的喷咀连续挤出的金属纤维，将空气吸引，并使空气流动，以接触的方式连续蜷曲，能良好地形成卷绕状。

为此，连续用喷咀挤出的连续金属纤维，吹入空气，并将空气吸引，使挤出的金属纤维弯曲，连续弯曲制成的螺旋弹簧状。这时，一旦蜷曲，为使金属纤维具有刚性及弹性，并保持这种形状只要处于蜷曲状态，就可以制造出又厚又大的布结构体。

再次，上述多数螺旋状的连续金属纤维在水平的传送机上输出，

使该水平的传送机在左右方向振动,使连续的纺丝相互之间络交,制造出多孔质的布结构体是可行的。

这样,形成多孔质的布结构体,与形成的简单的多孔质布结构体,在传递机左右振动时,可进一步采用调整传送机的输送速率,便可容易改变纤维的密度,并按照开孔率的要求,制得由金属纤维制成多孔质的布结构体。

本发明提供一种电池电极基板用的金属多孔体的制造方法,作为上述第2发明的电池电极基板用的金属多孔体的制造方法,是将金属纤维制成的连结板设置在支承体上,把高压高速流体喷入该连结板上,形成金属纤维交织物薄板,然后将上述金属纤维交织的薄板,在加压下,加热到金属纤维熔点以下的温度,使金属纤维交点熔接而成。

在上述加压下加热是在非氧化氛围中进行的,并且连续地在相同温度、 H_2 氛围中进行还原。

作为上述连接板载置的支承体,可以采用使过滤网等能够通过高压高速流体的装置。

作为上述高压高速流体,可用高压柱状的水流,将该高压柱状的水流由垂直方向喷入支承体上载置的连接板上,形成金属纤维交织的薄板,然后脱水、干燥。而且,在上述加压下进行加热是可行的。

另外,在上述支承体的上面设置凸部,就可以设置相对于该凸部的连通穴。例如,将凸部做成圆锥或角锥,在该支承体上载置的连接板,用高压高速流体喷入,由凸部上端,沿着侧面,流入支承体平坦部的上面,相对于凸部的部分设置有连通穴。

将上述凸部设在多个所要求的间隔中,与该凸部形状相对应的形成多个圆形、矩形、或菱形的连通穴,并将金属纤维交织的薄板制成冲孔状、网状、板条状的薄板。

还有,在设置上述多个连通穴的场合下,对上述支承体上不设凸

部的部分,将所述规定的间隔设置带状,那么与该带状部分相对应的部分就可形成引线部分。

即,在装载连结板的支承体上设置凸部,那么采用高压柱状水流等高速高压流进行交织时,金属纤维由凸部侧面流向凹部,聚集在支承体表面的平坦部上。采用此法,可以在金属纤维交织的薄板上制成各种形状空穴的结构。所以,不仅将支承体上不设凸部的部分设定带状,同时可形成没有连通穴的引线部。

在更换采用上述高速高压流体方法中,是将金属纤维制成的连结板采用针状穿孔方法,将金属纤维交织成三维薄板,并且将上述金属纤维交织的薄板在加压下,加热到金属纤维熔点以下的温度,使金属纤维交点能够很好的熔接起来。

上述交织的金属纤维是用聚束伸线法或金属纺丝法或金属箔切断法制成金属细线的连续纤维,并将该金属细线切断而成金属短纤维,或金属棒或采用金属箔卷绕用发音的振动切削法切削而成短纤维,将这种金属纤维在混合机中开纤,并在加料机中定量计量后,再移进梳棉机制成上述的连续板。

由上述金属纤维纺丝法制成的金属纤维,是将上述金属粉末与树脂粘结剂混练而成,并将其混合物采用纺丝用的喷咀挤出而成金属纤维,再将该金属纤维进行脱灰、烧结、将树脂粘结剂烧失是可行的。如前所说的脱灰、烧结是将纺丝连续金属纤维制成连结板进行脱灰、烧结是可行的。另外,如果不加树脂粘结剂混合,将金属粉末加大压力而用纺丝用的喷咀挤出而制成金属纤维,并对该金属纤维烧结也是可行的。

在上述加压下进行加热后,可通过滚筒调整其厚度。

在上述制造方法中,将金属纤维交织成三维网络,并可将金属纤维的接合部简单地制成多个多孔体。另外,金属多孔体的厚度可以任意调节,有可能达到 $10\mu\text{m}$ 以下的薄片。此外,在用金属纤维制造金

属多孔体的过程中,在交织时同时进行接合,由于不采用树脂粘剂,所以没有必要脱灰。所以,象铝这样在脱灰温度变成氧化物的脆化金属,也可以制成金属多孔体。

此外,用上述方法,可将多个金属多孔体重叠,将重叠的面在熔融温度下加热,将叠层的金属多孔体熔接成一体化。

此外,在使用高压高速流体方法制造时,即将金属纤维连结板安放在制成的金属多孔体上面,由此上方将高速高压流体喷入,就可将金属多孔体的厚度依次加厚。另外,其他方法中将制成的金属多孔体作为支承体来使用,并将金属纤维连结板安放在其上面;将高速高压流体喷入而叠层起来是可行的;将高速高压流体喷入而叠层起来是可行的。此时,在交织时,由于不形成连通穴,所以在必须有连通穴的情况下,其后可采用冲床加工空穴而制成。

如果采用有关上述本发明的电池电极基板用的金属多孔体的制造方法时,那么对过去有机纤维上镀层而制造金属多孔体的情况中有必要采用导电处理工序,而不要镀层工序,所以在用镀层方法制造金属多孔体的情况下不会产生处理液的问题。另外,采用电镀法,需要消耗大量的电能,所以成本高。而采用本方法可降低电耗,并大幅度降低成本。

但是,用上述任何一种方法制成的多孔纤维结构体或三维网络结构体,在必须要高强度的场合下,采用电镀也是可以的。它可在电镀以后,再行脱灰和烧结处理。

据此,为了提高强度,同时采用电镀的场合时,由于采用该电镀,金属附着量是少的,所以,与过去仅仅采用电镀方法相比较,其耗电量可以大幅度降低。

另外,本发明提供一种在制造金属多孔体中,填入活性物质而形成的电池电极板的制造方法。在本发明中,制造金属多孔体,是用金属纤维构成的,所以伸张力大,可一边连续地拉伸金属多孔体,一边

将活性物质填入时,可提高其传递速率,从而提高产量。

图 1 为本发明的第 1 实施例制造方法流程示意图。

图 2 为上述制造方法实施制造装置的概略图。

图 3 为上述制造装置网络输送机的平面图。

图 4 为用第 1 实施例制造方法制造的金属多孔体概略平面图。

图 5 (A)为本发明金属纤维的剖面图,

(B)为现有技术的金属纤维剖面图。

图 6(A)及(C)为用本发明金属纤维制成空位部分平面示意图,
(B)为用现有技术的金属纤维制成的空位部分平面示意图。

图 7(A)为本发明脱灰、烧结前的金属纤维结合部分的平面图,
(B)为脱灰、烧结后金属纤维结合部分的平面图。

图 8(A)、(B)、(C)、(D)为本发明纺丝用喷咀的喷咀本体以及该
纺丝用喷咀纺丝的连接纤维剖面图。

图 9 为第 1 实施例的其他制造方法流程示意图。

图 10 为第 1 实施例其他制造方法流程示意图。

图 11 为第 1 实施例其他制造方法流程示意图。

图 12(A)、(B)为各种第 2 实施例的制造方法流程示意图。

图 13 为有关本发明的其他金属多孔体概略平面图。

图 14(A)、(B)、(C)为本发明的第 3 实施例的金属多孔体的概
略剖面示意图。

图 15 为第 4 实施例制造方法流程示意图。

图 16 为第 5 实施例流程图。

图 17 为第 5 实施例制造工序部分示意概图。

图 18 为第 5 实施例制造工序部分示意概图。

图 19(A)、(B)为采用第 5 实施例制造工序的支承体的概略图。

图 20 为第 5 实施例制造工序的部分示意(概略)图。

图 21 为第 5 实施例制造工序的部分示意(概略)图。

图 22 为第 5 实施例制造工序的连接板交织,同时设置连通穴作用的说明图。

图 23(A)、(B)、(C)为有关实施例中,设置在支承体上凸部形状与形成的连通穴之间关系的示意图。

图 24 为将第 5 实施例的引线部的部分设置的金属纤维多孔体的平面图。

图 25 为第 6 实施例的制造方法流程图。

图 26 为第 6 实施例制造工序的概略图。

图 27(A)、(B)、(C)为第 7 实施例的基板的概略剖面图。

图 28 为过去问题点的平面图。

以下,参照图详细说明本发明的实施例。

首先说明,第 1 本发明的电池电极基板用的金属多孔体,是由金属粉末制成的金属纤维而形成的第 1 制造方法。

在第 1 实施例中,按图 1 流程示意图所示工序,用图 2 所示的制造装置,由金属镍粉末做成金属纤维,并由该金属纤维,如图 4 所示制成无纺布状的布结构体的电池电极基板用的金属多孔体 40。

作为金属微粉,采用 $0.1\mu\text{m}$ — $5\mu\text{m}$ 的镍微粉,树脂粘结剂与尼龙 6 的粉末。上述 Ni 微粉 85%,尼龙 6 粉末为 15%,并将其各自贮入容器 1、2,一边定量地加入加料机 3A、3B,一边供给混练机,在工序#1 进行混练。在该混练机中混练的混合物制成直径约 3mm 的丝,设置在混练机 4 的前端喷嘴 4a 挤出,将这种丝状的混合物 M 输入冷却器 5 的内部,并由传送机 5a 输出而冷却。

上述冷却器 5 是由贮水罐 11 出来的水通过泵 12 打循环,用冷水冷却丝状的混合物 M。

将上述冷却器 5 抽出的丝状混合物 M,通过滚轮 6 再输送出去,在输送过程中将练状混合物 M 用切割机 7 切成约 3mm 作为工序#2 的颗粒 P。将这种颗粒 P 连续地通过干燥器 8 干燥后,由颗粒接收容

器 9 收集。

将上述颗粒 P 投入熔融炉 10 中,加热到 260°C — 280°C 。工序#3 的树脂粘结剂熔融,这时,金属微粉不熔融。

另外,一边在定量的加料器 13 中定量加料,一边输入挤出机 14。在该挤出机 14 中通过齿轮泵(如图所示),一边加压,一边通过过滤器 15,进入纺丝用的喷咀 16。

通过上述过滤器 15,除去粗大粒子,并除去凝结块。

上述纺丝用喷咀 16,配置有加热器 18,并将热载体循环到保温壁 17 的内部,该加热器 18 围绕着喷咀本体 20。在喷咀本体 20 中,通过过滤器 15 而供给上述熔融物,由喷咀本体 20,将多种金属纤维 F 连续地挤出,进行工序#4 的纺丝。

在上述纺丝用喷咀 16 的下部中设置冷却筒 21,在接近喷咀本体 20,将空气吹出口 22 设置在冷却筒 21 的上部,由喷咀本体 20 连续挤出的金属纤维 F,从其侧面由空气吹出,将丝延伸同时进行冷却。

在上述空气吹出口 2 中,空气通过过滤器 23,由鼓风机吸入空气,通过用冷却水循环的冷却水 25、过滤器 26,用蒸汽循环的加热器 27,调节到所需温度以后,然后在冷却筒 21 内部吹出。

上述冷却筒 21 中吹出的空气,通过设在冷却筒 21 下端的空气出口 28 处排出。

在上述喷咀本体 20 中,如图 8(A)所示,有多个喷出口 51,所以,多个(如本实施例中 40 所示)金属纤维 F 以并列的状态连续地挤出。另外,喷咀喷出口达数百至数千多,每次挤出数百至数千根连续纤维是可能的。

上述喷咀 20 的一个喷出口孔径为 $10\mu\text{m}$ — $50\mu\text{m}$,挤出的金属纤维 F 孔径为 $100\mu\text{m}$ 的场合,其线径约为 $60\mu\text{m}$,由上述空气吹出延伸中,线径小到 $30\mu\text{m}$ 。另外,孔径为 $50\mu\text{m}$ 的场合,线径为 $30\mu\text{m}$ 左右,

经空气吹出延伸中线径小到 $7\mu\text{m}$ 。

在上述冷却筒 21 内部中一边延伸及冷却,一边下降的金属纤维 F,在冷却筒 21 的下端配置有左右一对响亮入筒式的卷曲器 30,由此连续地进行螺旋弹簧状的缠绕。

上述吸入筒式的卷曲器 30 将空气吸引,并使空气流动,由左右两侧移动空气,使垂下的金属纤维 F 弯曲,使金属纤维进行非接触的弯曲作用。

用上述吸入筒式的卷曲器 30,将金属纤维 F 形成螺旋弹簧状,并在该吸入筒式卷曲器 30 下部,配置在水平方向,并导入而安放在网带输送机 33 上。

在上述网带输送机 33 上,有多个螺旋弹簧状弯曲的连续纤维制成金属纤维 F,如图 3 所示,并且并列载置。

上述网带输送机 33 在宽度方向 W 振动,由于向这种宽度方向振动,所以在网带输送机 33 上并列的金属纤维向左右方向振动而络交,采用含树脂粘结剂任意粘结,制成工序⁵的有多孔无纺布的布结构体。

上述横向 W 的振动方法,如图 3 所示,网带输送机 33 的输送装置整体,即驱动用马达,用该马达驱动一对滑轮,卷挂在这个滑轮上的无边状的网带输送机 33,使其整体一体化,在圆柱体 35 的钻杆 36 中相互压引而向横向振动。

另外,振动的方法,不限于上述实施例,还可以采用其他适宜的方法。

上述无纺布的布结构体,由于金属纤维 F 可以卷成各种螺旋弹簧状,故有一定厚度。但是,为使左右方向络交,故厚度更大,其厚度在 3.3mm — 5mm 。

另外,由于可以调节上述网带输送机 33 的输送速度,所以可调整无纺布的布结构体的开孔率。即如果提高输送速度,那么金属纤维

密度增大,开孔率就高。如果输送速度下降,那么金属纤维的密度变小,开孔率就低。

将上述金属纤维 F 制成的布结构在 800°C — 1200°C 中加热约 2 分钟,使含有的树脂粘结剂烧失,进行工序*6 脱灰。

此外,制造如图 4 所示结构的电池电极基板用的金属多孔体 40,是在还原气体氛围中、在 1000°C — 1300°C 中加热约 2~10 分钟,进行工序*7 的金属粉末的烧结。

上述金属多孔体 40,其整个开孔率为 94%—98%,一个空孔的面积在 0.005mm^2 — 0.942mm^2 范围内,其厚度设定在 0.5mm — 5mm 范围内。

用上述第 1 实施例的方法制造的本发明的金属多孔体 40,具有以下列举的优点。

即,在进行脱灰及烧结时,由于烧结后的各种金属纤维将树脂粘结剂及金属氧化物烧化,所以线径的细度可达 5—40% 的程度。

即,本实施例的各种金属纤维 F,如图 5(A)所示,金属中为实体,线径小。为此,对用相同穴径的纺丝喷嘴所形成的有机纤维进行电镀而制成的金属纤维 F,如图 5(B)所示,由于将金属镀在有机纤维表面,所以其线径变大。而且,由于脱灰使有机纤维烧失,故产生空洞 C。该空洞 C 不能填入活性物质,成为无效部分。

具体说,图 5(A)为本发明的情况,线径平均为 $20\mu\text{m}$ 。而图 5(B)为过去例的情况,线径平均为 $30\mu\text{m}$ 。在体积上本发明减少 55.6%。

如上所述,本发明中用线径细的金属纤维 F 形成金属多孔体的场合,与过去有机纤维上电镀而形成金属多孔体的场合作一比较,图 6(A)为本发明,而图 6(B)所示为现有技术,以斜线表示其开孔增加。

即,在纤维密度相同的场合,过去开孔率为 93%,本发明开孔率

为 96.9%，过去为 96%，本发明为 98.2%，其开孔率增大。所以，如果说与过去相比，填入活性物质的整个空孔面积相同，那么本发明中，金属纤维的根数要增加 2.25 倍。即图 6(C)所示，可使金属纤维 F 配置得紧密。这种场合下，介于活性物质的金属之间的间隙小，同时由于活性物质与金属之间的接触面积加大，所以有可能提高其导电性以及电池的特性。

一方面，如果金属附着量与过去相同时，那么其开孔率不会减少，而金属纤维的根数可以增加 1.75 倍，与上述相同，也可能提高其导电性以及电池特性。然而，在金属附着量减少的情况下，如果金属纤维的根数与过去相同的活，那么过去金属附着量必须在 $420\text{g}/\text{m}^2$ ，而本发明，其金属附着量可减少到 $240\text{g}/\text{m}^2$ 。

再有，这种场合下，金属附着量减少时对强度的影响问题，本发明的金属纤维为连续纤维构成的实体，由于有强的抗张力，所以其强度没有问题。

此外，过去的问题如图 28 所示，由于纤维 F 结合点中的树脂 R 的滞留，会引起膜胀。而在本发明如图 7(A)所示的金属纤维 F 的结合点中，树脂粘结剂即使滞留在此处，但在脱灰、烧结时就会烧失，如图 7(B)所示，膜胀也会消失，从而可以防止线径部分变大，而减少开孔率。

另外，金属纤维 F 由于其中为实体且成为连续纤维，所以抗张力非常大，与过去有机纤维上电镀的情况相比，抗张力增加 1.5 倍至 3 倍。所以在填入活性物质时，使金属多孔体 40 的抗张力增大，而且可以提高线速度，从而提高生产率。

此外，中间为实体的金属纤维相互络交，由于形成多孔质无纺布状的布结构体，所以该无纺布状的布结构体的表面及内侧的任何一根金属纤维都是均一的。所以，过去有机纤维电镀时产生表面金属附着量多，而在内侧附着量少的问题，而本发明克服了金属分布不均一

性,可以提高电池特性。

此外,将连续的金属纤维 F 弯曲成螺旋弹簧状,由于它们之间相互络交,所以如前所述,厚度可加大为 3.3mm—5mm 左右。这样,对该金属纤维 F 制成的金属多孔体 40,能够容易填入活性物质,从而提高操作性能。

在上述第 1 实施例中,纺丝用喷咀 16 的喷咀本体 20,如图 8(A)所示,将混合物并列地进入喷咀本体 20 上的各个挤出喷出口 51,通过各个喷口 51,将树脂粘结剂与金属粉末的混合物制成的金属纤维 F 挤出。金属粉末比例多,金属纤维 F 就不容易挤出。此时,如图 8(B)—(D)所示的构造,采用喷咀本体 20,可以纺丝成复合纤维。

即,图 8(B)的喷咀本体 20,就一根连续纤维来看,它在中心部有混合物 M 的喷口 51,同时,在其整个外周设置仅仅使树脂喷出的喷出口 52。所以,由喷咀本体 20 的中心部将混合物 M 挤出,而形成芯部 60,同时,在喷咀本体 20 的外周部将树脂 R 挤出而形成 100%树脂的护套部分 61。即将芯部 60 在护套部分 61 中,围绕成复合纤维而纺成丝。

当制成上述复合纤维时,用网带传送机在横向振动而制成无纺布状的布结构体时,外周面的护套部分 61 可以完成粘结剂的作用。该护套部分 61 由于后工序的脱灰、烧结而烧失,所以金属纤维的线径不会变大。

图 8(C)为喷咀本体 20,在大口径的树脂喷口 52 内,间隔开孔混合物 M 的喷口 51 且多个设置构成。由这些喷口 51 挤出混合物 M,形成多个芯部 60,同时,在这些芯部 60 的间隙中挤出树脂,在 100%树脂的树脂部分中围绕于分散的芯部 60,而以多芯构造的复合纤维形式纺成丝。

当制造上述多芯构造的复合纤维时,通过脱灰、烧地,使芯部粘

结而成为表面积大的金属纤维。另外,在树脂 62 中用碱溶液将聚酯溶解除去,可以将相互分离的零散的细径纤维成为聚集体。

图 8(D)为喷咀本体 20,其一侧部作为混合物 M 的喷口 51,同时,在另一半部分作为树脂喷口 53,通过由该树脂喷口 53,在混合物 M 中将与混有树脂粘结剂不同的树脂喷出。

从上述喷口 51 和 53,以混合物 M 与树脂胀合的状态挤出,由混合物 M 制成的芯部 60 与树脂部 64,以双金属的状态粘合成复合纤维而纺成丝。

上述复合纤维在冷却筒 21 冷却时,由于芯部 60 与树脂部 64 的温度变化不同,所以由此而成螺旋状态,即使不用吸入筒式弯曲,也可以使其卷曲。

另外,在上述第 1 实施例中,将金属粉末与树脂粘结剂粉末混练而形成丝状物,将其切断呈颗粒,并将该颗粒加热,熔融树脂,再将金属粉末混入熔融树脂粘结剂中而混炼,然后也可将它从纺丝用的喷咀中挤出。

此外,在上述第 1 实施例中,形成无纺布状的布结构体后进行脱灰、烧结。如图 9 所示,必要时,可省去工序“6 之脱灰、工序“7 的烧结。例如,金属粉末与树脂粘结剂的混合比例,当金属粉末高达 95%—97% 时,将树脂粘结剂烧失并且脱灰就没有必要了。

另外,如图 10 所示,第 1 实施形状在工序“5 中的布结构体形成后,在工序“6 进行电镀,在工序“7 进行脱灰,工序“8 进行烧结是可行的。

即,在金属附着量多且强度大的必要场合下,可以进行电镀。该场合,由于将金属镀在纤维本体中,所以与过去电镀法使 100% 金属附着的场合相比较,其电镀量大幅度降低。另外,还可大幅度降低电耗。

此外,如图 11 流程图所示,省去电镀后的脱灰、烧结的情况是可

行的。

此外,上述树脂粘结剂与金属粉末混合,不限定一种金属粉末,可以与多种金属粉末混合,可以将该金属粉末形成的金属纤维本体与混合金属纤维制成。

在上述第1实施例中,金属微粉与树脂粘结剂混练。而在第2实施例中,不用树脂粘结剂,而仅仅用金属粉末形成金属纤维。即,如图12(A)所示,在工序#1中,对金属粉末加大压力,供给如图2所示的纺丝用的喷咀16。上述加压力,与第1实施例的树脂粘结剂混合相比较,提高压力约30倍—70倍,好的大约50倍左右。增加如此大的压力,可供给纺丝用喷咀16,由喷咀本体20制成多根金属纤维F而连续挤出,并可进行工序#1的纺丝。

上述工序#1纺丝后,与第1实施例相同,通过配置在纺丝用的喷咀16下部的冷却筒21,进行纺丝金属纤维的延伸及冷却,所以,由配置在该下部的吸入筒式的卷曲30,连续地弯成螺旋弹簧状,以后,导入网带传送机上,形成工序#2无纺布状的布结构体。

另外,工序#3的烧结,在还原气体氛围中,并加热到1000℃—1300℃约2~10分钟,而制成电池电极基板用的金属多孔体。在此场合下,这一烧结工序可以省略。

此外,如图12(B)所示,形成工序#2的无纺布的布结构体后,工序#3进行电镀,所以,工序#4进行烧结是可行的。

在上述第1实施例及第2实施例中,将纺丝用的喷咀形成的连续金属纤维,进行弯曲后,送到网带传送机上而制成无纺布的布结构体,如果由金属纤维制成多孔纤维结构体或三维网络结构体的多孔质布结构体,那么可以采用任意方法。

例如,如图13所示,将连续金属纤维织成筛网状,并可由此织物制成布结构体。

另外,将由纺丝用喷咀挤出的连续金属纤维切断,投入水中,形

成 2mm—60mm 的短纤维。将该短纤维,用干式无纺布制造方法制成无纺布状的布结构体。即,短纤维干燥后,用纺织梳棉机开纤。另外,使纤维在空气流中任意聚集而制成无纺布状的布结构体。

或者,将水中短纤维或者在含有粘结剂的水中分散后,采用做成网上有孔的无纺布的湿式无纺布的制造方法是可行的。

或者,在熔融纺丝时,用加热气体将其吹散,且变细延伸,同时短纤维化,直接聚集在传送机上制成无纺布,所以采用熔融流动式的无纺布制造方法是可行的。

另外,在熔融纺丝时,用空气流等延伸处理,直接聚集在传送机上,形成连续连结板,将该连续的连结板用粘结剂粘接的间距粘结方式来制造是可行的。

第 3 实施例,由上述金属粉末形成的金属纤维无纺布或其他织物状、编物状、过滤网状、多孔状、网状等多孔纤维结构体或发泡体、泡沫塑料状、海绵状、蜂窝状等三维网络结构体的金属多孔体 40,如较 14(A)所示,有多层叠置制成 1 块电池电极基板用的金属多孔体 100。或者,如图 14(B)所示,在导电性金属箔 101 上开有多个小孔 101a,叠层在金属多孔体 40 上,可以制成 1 块电池电极基板用的金属多孔体 100'。此外,如图 14(C)所示,在树脂制的发泡体、筛网、或无纺布上进行电镀,然后进行脱灰、烧结而成金属多孔体 102,叠层在金属多孔体 40 上,作为电极基板用的金属多孔体 100''是可行的。

在第 4 实施例中,第 1、第 2 实施例或第 3 实施例的金属多孔体 40、100、100'、100'',如图 15 所示,将活性物质填入而制成电池电极板。如图 15 所示,如图 1 所示上述第 1 实施例的工序“1—工序”7 的工艺中有关金属多孔体的制造,工序“8 中将活性物质填入。第 1 实施例中变形例的图 9、图 10、图 11 的最终工序后,第 2 实施例的图 12 (A)、(B)的最终工序后,如图 14 所示将金属多孔体叠层后,对活性物质的填入都是可行的。

对活性物质的填入,具体说来,例如,用镍粉形成的镍金属纤维,制成无纺布状的金属多孔体,一边将该金属多孔体连续地伸张,一边将活性物质填入,制成镍氢电池用电极板。将此第4实施例的3个实施例记载如下。

在第1实施例中,由镍制成的无纺布状的金属多孔体内,氢氧化镍粉末100份重量、金属铜粉末10份重量、粘结剂为甲基纤维素0.2份重量,水20份重量进行混练,并涂上活性物质浆料。将此干燥后,用滚压机压延,制成厚度为0.6mm的镍镉电池用的正极板。

在第3实验例中,氧化镉为90份重量、镍粉为10份重量,聚乙烯粉2.8份重量,聚四氟乙烯2.5份重量与有机溶剂共同混合,并涂上活性物质浆料。将此干燥后,加压成形,制成厚度为0.45mm的镍镉电池用的负极板。

上述第1发明的电池电极基板用的金属多孔体,由于金属粉末微细颗粒为 $0.1\mu\text{m}$ — $5\mu\text{m}$,故与熔融树脂粘结剂混合,从纺丝用的喷嘴挤出而纺成丝。另外,由于纺丝纤维板细,其直径为 $1.0\mu\text{m}$ — $100\mu\text{m}$,所以由该纤维形成的金属多孔体的开孔率高,同时,在开孔率与过去相同时,每1个空孔面积小,故可以提高它的导电性。

另外,由于将金属纤维制成连续纤维或长纤维,故可提高它的抗张力。在填入活性物质时,可以提高它的线速度。

另外,当金属粉末采用多种金属时,按所要求的特性,由金属纤维制成金属多孔体。另外,其金属粉末可采用混合金属粉末,将混合金属纤维丝成丝;用一种金属单体,不能制成具有多个特性的金属多孔体。

其次,说明本发明第2类电池电极基板用的金属多孔体的制造方法。这种第2类发明的金属多孔体其特征在于,对于用金属纤维制成的金属纤维交织的薄板,将该薄板在加压下加热,将金属纤维的交点直接熔接起来。

上述第 2 类发明的金属多孔体,如图 16 所示,由第 5 实施例的方法制造。图 16 表示,由 4 种金属短纤维制成各种金属纤维的多孔体的工序。

如图 16 所示,首先,第 1 工序中,用下述 4 种方法中的任何一种方法制成金属短纤维。

①用聚束伸线法,将形成的金属细线切割成金属短纤维。

②用金属箔切断法,将形成的金属细线切断,形成金属短纤维。

③将金属棒或金属箔卷绕,用发出音响的振动切削法切割,形成金属短纤维。

④在上述第 1 发明中,用金属纤维纺丝法,将制得的金属纤维切割形成金属短纤维。

用上述④的金属纺丝法形成的金属纤维,可任意设定线径在 $1\mu\text{m}$ — $100\mu\text{m}$ 范围内。这种金属纤维,对只用金属粉末纺丝的场所是没有必要的,而对于用金属粉末和树脂粘结剂的混合物纺丝时,将金属粉末与树脂粘结剂混合将这种混合物用喷咀挤出,制成连续纤维并纺成丝,进而因含有树脂粘结剂,有必要进行脱灰、烧结处理,使树脂粘结剂烧失。为此,如图 17 所示,用切割机将连续纤维按所要求的长度切割在 1mm — 60mm 范围内,供给传送机 202 上送出,在脱灰炉 203 内,于非氧化氛围中,在粘结剂的分解温度、金属纤维熔点以下(850°C — 900°C)加热,将树脂粘结剂烧失脱灰。其次,在烧结炉 204 中,于 H_2 还原氛围下加热到 120°C ,烧结、制成不含树脂粘结剂的金属短纤维 F。

用上述①聚束伸线法制成的金属细线,例如,将数根细的不锈钢线材聚束用冷间伸线,采用直径为 $20\mu\text{m}$ 以下的线,将这种细线用金属粉末形成的金属纤维,同样也可以切断。

由上述②金属箔切割法形成的金属细线,例如,将 $10\mu\text{m}$ 厚的铝箔 10 张再一次按 $10\mu\text{m}$ 的宽度切断,采用 $10\mu\text{m}$ 方形的金属细线。

将这个细线用上述金属粉末形成的金属纤维,同样可以切断而使用。

用上述③发音振动切削法,一边可使金属棒或金属箔卷绕而旋转,一边利用弹性切削工具的自激振动变化,切断分离成一根纤维,纤维直径可在 $4\mu\text{m}$ — $100\mu\text{m}$ 范围内任意调整,长度可以在 1mm — 5mm 范围内调节。

用上述 4 种方法形成的金属纤维,可以用任何一种金属制成。Ni、Cu、Al、Ag、Fe、Zn、Sn、In、Ti、Pb、V、Cr、Co; 这些金属的氧化物、或这些金属的合金、或混合物都可以。尤其适于采用耐蚀性能优良的不锈钢、钛。上述不锈钢为 SUS304 钢、含钼的 SUS316 钢,以及含铌、钼的 SUS444 钢是可行的。

用上述 4 种的任何一种方法形成的金属短纤维,在第 2 工序中在混合机开纤后,定量计量进入加料器,并在梳棉机上移动,制成连结板。所谓连结板就是将金属纤维开纤而制成海绵状的装置。

第 3 工序如图 18 所示,由梳棉机 205 将金属纤维连结板 B 转移到传送机 206 的支承体 207 上,由薄板垂直方向喷入高速高压流体。在本实施状态中,喷入柱状高压水流 200,将连结板 B 交织成三维网络,形成金属纤维交织薄板 S。

上述支承体 207 的表面为平坦面,而且可将水流流下。例如,它是由过滤网、微细的筛网组成的。该支承体如图 19(A)、(B)所示,有两种类型,(B)表示支承体 207 在其上面设有纵横均一间距的圆锥状或角锥状的凸部 208。此后,在凸部 208 交织的金属纤维的交织薄板上形成所要求的连通穴。在不设置这种连通穴的场合时,如图 19(A)所示,是采用没有设置凸部的支承体 207。

在第 3 工序,由于采用高压柱状水流,形成金属纤维交织的薄板,所以该薄板含有水,在第 4 工序中进行脱水、干燥。也就是说,如图 20 所示,由支承体 207 输出的金属纤维交织薄板 S 供给传送机 209,在脱水压力机 210 中挤压而脱水,并且通过干燥炉 211,在所要

求的温度中加热而干燥。

在第 5 工序中,如图 21 所示,将干燥的金属纤维交织的薄板 S 供给传递机 212,通过加压加热炉,在非氧化氛围中,在 $1-30\text{kgf}/\text{mm}^2$ 的加压下,在金属纤维熔点以下温度加热,使交织金属短纤维交点熔接,同时将金属纤维直接粘合。接着,通过还原炉 214、在相同温度、 H_2 氛围中进行还原。

在第 6 工序中,将上述金属多孔体通过压延机 215,进行厚度调整。将如此形成的所要求厚度的电池电极基板用的金属多孔体 200,于第 7 工序中在滚筒 216 上卷成卷绕状。

还有不用说由上述第 1 工序到第 7 工序的连续输送装置能良好地进行。

上述第 3 工序的柱状高压水流,连结板 B 三维交织的工序,如图 19(A)所示,在支承体 207 上没有凸部 208 场合下,用喷射的高压水流,将整个连结板 B 放在支承体 207 上面,以相同压力而挤压,使连结板络交的金属纤维交织薄板 S 在支承体 207 上制成。一旦支承体 207 取除,那么由连结板 B 缠绕、具有三维开孔的无纺布状的金属多孔体就可取出。这种场合,相应于构成连结板 B 的纤维密度等,可使金属多孔体的开孔率任意调整到 99%。即,纤维密度越高,可以越接近金属无垢状。如果降低纤维密度的话,可以制成开孔率大的金属多孔体。

一方面,如图 19(B)所示,支承体 207 上有凸部 208 的场合,将该凸部 208 扩大示意在图 22 中。将先端突出的圆维形或者图 23(B)(C)表示为角锥形状。

上述凸部 208 设置在支承体 207 上,如图 22 所示,连结板 B 配置在凸部 208 上面,在这种状态,喷入高速高压柱状水流时,那么凸部 208 的上方的连结板 B,由凸部 208 的前端沿着外缘流下,到达凸部 208 下端的支承体 207 上面而挤下。即,对应凸部 208 下端形状部

分中不存在连结板 B。所以,由支承体 207 取出金属纤维交织薄板 S 时,那么,对应于凸部 208 下端的断面形状形成连通穴 218。

所以,凸部 208 是圆锥形状,这个凸部 208 以一定的间距形成。如图 23(A)所示,圆形的连通穴 218 以一定的间距设置的冲孔状的薄板。另外,图 23(B)、(C)所示,将凸部 208 做成角锥形状时,那么可形成各种菱形或正方形的连通穴 218,形成板条状的金属多孔体 220 或网状金属多孔体 220。在这种冲孔状、板条状、网状的金属多孔体中,以一定间距设有连通穴 218,同时,对没有连通穴 218 的部分也可以构成无纺布状、且大多具有三维微细空孔的金属多孔体。

另外,以上述一定间距设置的凸部 208 群,空出所需宽度而设置带状,如图 24 所示,在形成的金属多孔体 220 上没有设置连通穴 218 的部分,以一定的间距形成带状。这部分没有连通穴,在电池电极板中成为引线部 219。只有这个引线部的部分用滚筒挤压,减少开孔,提高纤维密度,作为金属无垢状,成为电极板的引线部。或者,贴附金属箔作为引线部也是可行的。用上述割选工序由金属纤维做成多孔体,一边连续输送、一边填入活性物质。此时,设有连通穴 218 的如图 23 所示,在冲孔状、板条状、网状的金属多孔体中,于连通穴 218 中填入活性物质,同时在没有连通穴的部分也有微细的开孔,在这些开孔中也填入活性物质。另外,即使没有设置连通穴的金属多孔体,通常由于该开孔率大到 90%—99%,所以在这些开孔中填入活性物质。这些活性物质在金属多孔体的两面上涂有按所要求厚度的涂层。如上述填入活性物质的金属多孔体按所要求的尺寸切断,在电池中用作正极板及负极板。

如图 25 所示,第 6 实施例的制造方法流程图在第 2 工序中与第 5 实施例相同,关于第 3 工序如图 26 所示,在传送机 230 上安放有连结板 B。在传送机 230 上配置有交织用的细针状 231 的特制滚筒 232。用针状 231 突扎进连结板 B,使连结板三维交织制成金属纤维

络合薄板 S。

接着,第 4 工序以后与第 5 实施例的第 4 工序以后是相同的。

图 27(A)、(B)、(C)所示为第 7 实施例的电池电极基板,(A)是用第 5 实施例的制造方法,由形成的金属纤维制成具有三维开孔的金属多孔体 220,并将此多孔体制成多个叠层体。该叠层面在金属熔点下的温度加热而熔接。(B)为将开孔的金属箔 233 叠层在金属多孔体 220 上而制成。(C)为将树脂制的发泡体、筛网或无纺布进行导电处理后,再电镀,此后脱灰、烧结而形成金属多孔体 234,并将其叠层在金属多孔体 220 上而形成。在这些叠层体上必须有连通穴的场合时,在叠层状态中用冲压机加工,将其冲压成圆形孔和菱形孔,可以制成冲孔状、板条状的金属多孔体。

由上述第 5 实施例到第 7 实施例中,可采用任何一种金属纤维作为短纤维,交织成三维网络。然而,在第 8 实施例中,采用长纤维或连续纤维作为金属纤维,并将交织的金属纤维薄板再割成三维网络。将该金属纤维交织的薄板,与第 5 实施例形态相同的压力下加热,将交织的金属纤维的交点直接熔接。

例如,在图 2 所示的制造装置中,将图 4 所示制造卷绕状的连续金属纤维 F,通过脱灰烧结炉而脱灰烧结,接着供给支承体,对此与第 5 实施例相同,喷入高压高速柱状水流,交织而成。此后,与第 5 实施例相同,加压下加热,再将交织的金属纤维交点熔接。

如上所述,当使和连续金属纤维时,也可以采用短纤维或长纤维,由金属纤维多孔体的表面到金属纤维末端一层层的进入。在作为电极板使用的场合下,对于金属末端的边缘大致不会发生泄漏。

接着,由上述本发明的第 2 发明的金属纤维多孔体的第 4 实施例到第 11 实验例记载。这些各种实验例采用上述第 5 实施例的高速高压柱状水流,将金属纤维交织成三维网络。

由以下第 4 实验例到第 7 实验例中记载的金属纤维多孔体,较

好的用于锂二次电池电极的基板。

在第4实验例中,用发音的振动切削法制成的线径为 $15\mu\text{m}$ 、长 1.5mm 的铜短纤维,将金属纤维连结板形成 $72.4\text{kgf}/\text{mm}^2$ 的规格。将这个连结板移至平坦的支承体上,由垂直方向喷入柱状高压水流,在此水流下将纤维之间交织成网。而且,将形成的金属纤维交织的薄板脱水、干燥。此后,在非氧化氛围中在 700°C 、 $3\text{kgf}/\text{mm}^2$ 压力下,将金属纤维之间熔接。并继续在相同温度、 H_2 氛围中进行还原处理。此后,在压延机上进行板厚调整,获得板厚 $20\mu\text{m}$ 、开孔率60%的金属多孔体。由此金属纤维制成多孔体的抗张力为 $11.5\text{kgf}/20\text{mm}$ 。

在第5实验例中,用聚束伸线法制成线径 $10\mu\text{m}$ 、长 9mm 的不锈钢短纤维,制得涂层规格为 $52.4\text{g}/\text{m}^2$ 的金属纤维连接板。将这个连接板移到平坦的支承体上,由连接板的垂直方向喷入柱状高压水流。在这种水流下,将纤维之间交织而成。将此金属纤维交织的薄板脱水、干燥,在 1000°C 、非氧化氛围及 $6\text{kgf}/\text{mm}^2$ 的压力下,进行金属纤维之间的熔接。并继续在相同温度、 H_2 氛围下进行还原处理。此后,在压延机上对厚度进行调整,制得板厚 $15\mu\text{m}$ 、开孔率39%的金属多孔体。这种多孔体的抗张力为 $10.5\text{kgf}/20\text{mm}$ 。

在第6实验例中,采用由金属纤维纺丝法,没有混合树脂粘结剂,而仅仅由铜粉制成线径 $20\mu\text{m}$ 、长 4mm 的铜短纤维,制成涂层规格为 $80.5\text{g}/\text{m}^2$ 的金属纤维连结板。将此连结板移到平坦的支承体上。由连结板的垂直方向喷入柱状高压水流,在此水流下,将纤维之间进行交织。将这种金属纤维交织的薄板脱水、干燥。此后在非氧化氛围中 700°C 、 $3\text{kgf}/\text{mm}^2$ 压力下,进行金属纤维之间的熔接,并在相同温度、 H_2 氛围中进行还原。此后,在压延机上调整厚度,制得板厚 $18\mu\text{m}$ 、开孔率50%的金属多孔体。这个多孔体的抗张力为 $12.1\text{kgf}/20\text{mm}$ 。

在第7实施例例中,用金属箔切断法制成的线径 $15\mu\text{m}$ 、长 4mm

铝纤维,制得涂层规格为 $38.0\text{g}/\text{m}^2$ 的金属纤维连接板。将此连接板移到平坦的支承体上,由连接板垂直方向喷入柱状高压水流,在此水流下,将纤维间交织而成。并且,将形成的金属纤维交织的薄板脱水、干燥。此后,在非氧化氛围中 400°C 、 $3.0\text{kgf}/\text{mm}^2$ 的压力下,进行金属纤维之间的熔接。在相同温度、 H_2 氛围中还原处理后,在压延机上调整板厚。制得板厚 $20\mu\text{m}$ 、开孔率 30% 的金属多孔体。这多孔体的抗张力为 $5.2\text{kgf}/20\text{mm}$ 。

以下的第 8、第 9 实验例,较好地用于锂一次电池的基板。

在第 8 实验例中,用发音振动切削法制成线径 $15\mu\text{m}$ 、长 3mm 的不锈钢(SUS444)短纤维,并制成金属纤维连接板,涂层规格为 $381.2\text{g}/\text{m}^2$ 。将此连接板,在宽度向按一定间隔,在长度方向带状上设置有底边长对角线 2.5mm ,短对角线 0.8mm 的菱锥形凸部,同时将宽度方向 20mm ,间距为 7mm 宽的平坦部移至支承体上。由连接板的垂直方向,喷入柱状的高压水流。在此水流下将纤维之间交织而成。将这个金属纤维交织薄板脱水、干燥。然后,在非氧化氛围中 1000°C , $6\text{kgf}/\text{mm}^2$ 的压力下,进行金属纤维之间的熔接。接着,在相同温度、 H_2 氛围中进行还原处理,此后,用压延机进行板厚调整。制得板厚 $200\mu\text{m}$ 、开孔率 76%,宽方向为 20mm 、间距为 7mm 宽的引线部,并制得板条状的金属多孔体。这种多孔体的抗张力为 $15\text{kgf}/20\text{mm}$ 。

在第 9 实验例中,用聚束伸线法制得线径 $8\mu\text{m}$ 、长 5mm 的不锈钢(SUS444)短纤维,制得规格为 $254.1\text{gf}/\text{m}^2$ 的金属纤维连接板。将这个连接板加工成整体边长为 2mm 的正方形底边,具有四角锥的凸部,并移至支承体上。由连接板的垂直方向喷入柱状高压水流,在此水流下,将纤维之间交织而成薄板。将此金属交织的薄板脱水、干燥、在 1000°C 、非氧化氛围中,于 $5.8\text{kgf}/\text{mm}^2$ 的压力下,进行金属纤维之间的熔接。接着,在相同温度、 H_2 氛围中进行还原处理。此后,用

压延机进行板厚的调整。制得板厚 $160\mu\text{m}$ 、开孔率 80% 的网状的金属多孔体。这个多孔体的抗张力为 $15.6\text{kgf}/20\text{mm}$ 。

以下的第 10、第 11 实验例的金属多孔体，是镍镉电池或镍氢电池的电极用的基板。

在第 10 实验例中，用发音振动切削法制成线径 $8\mu\text{m}$ ，长 10mm 的铁纤维，制成金属纤维连接板的涂层规格为 $132\text{gf}/\text{m}^2$ 。将该连接板移至平坦的支承体上，由垂直方向喷入柱状高压水流，在此水流下将金属纤维之间交织而成。并且，将形成的金属纤维交织的薄板脱水、干燥、电镀镍后，在 1000°C 、非氧化氛围及 $6\text{kgf}/\text{mm}^2$ 压力下，进行金属纤维之间的熔接。在相同温度、 H_2 氛围中进行还原处理。此后，在压延机上进行板厚调整，制得板厚 $50\mu\text{m}$ ，开孔率 66.4% 的金属多孔体。这种多孔体的抗张力为 $7.2\text{kgf}/20\text{mm}$ 。

在第 11 实施例例中，用金属纤维纺丝法，由镍粉与树脂粘结剂混练而制得混合物，再制成线径为 $15\mu\text{m}$ ，长 20mm 的镍树脂复合纤维。将此在大气氛围中， 850°C 脱灰，在 H_2 氛围中 1000°C 下烧结，制得线径为 $13\mu\text{m}$ 、长 13mm 的镍金属纤维，再交织形成涂层规格为 $150\text{g}/\text{m}^2$ 的连接板。将此金属纤维交织薄板脱水、干燥，在相同温度、 H_2 氛围中 1000°C ， $6\text{kgf}/\text{mm}^2$ 的压力下，进行金属纤维之间的熔接。在相同温度、 H_2 氛围中还原处理。此后，用压延机调整板厚，制得板厚 $50\mu\text{m}$ 、开孔率 65% 的金属多孔体。这个多孔体的抗张力为 $11.8\text{kgf}/20\text{mm}$ 。

在上述第 5 实验例至第 11 实施例例中，制得的金属多孔体，与前述第 1 实验例与第 3 实验例相同，都要填入活性物质。它与任何一种活性物质都具有良好的密着性，另外，在这种金属多孔体中填入活性物质，介入隔板而旋转时，具有耐拉伸力。

在第 12 实验例中，用第 11 实验例制得的镍金属纤维再制成多孔体，其相应由 $\text{LmNi}_{4.2}$ 、 $\text{Co}_{0.2}$ 、 $\text{Mn}_{0.8}$ 、 $\text{Al}_{0.3}$ 组成氧吸藏合金粉

末 100 份重量,聚丙烯酸钠 0.5 份重量、羧甲基纤维素 0.13 份重量、分散型聚四氟乙烯 145 份重量以及作为导电材料碳黑 1.5 份重量与水共同混合,由此制成的活性物质粘胶涂上。将此干燥后,加压成型,制成镍氢电池用的负极板。

由上说明,本发明的电池电极基板用的金属多孔体,特别具有以下列举的效果。

①容易控制板厚和开孔率。即,在过去的冲压金属中,板厚在 $60\mu\text{m}$ 以下,存在板薄、铁板等材料价格高,加工性能差等问题。为此,在本发明的金属纤维多孔体中,采用纤维直径为 $1\text{—}100\mu\text{m}$ 的细金属纤维。为了使其能堆积,所以,可以改变纤维量和纤维的直径,可以任意控制板厚在 $10\mu\text{m}\text{—}500\mu\text{m}$ 范围内,开孔率在 $20\text{—}99\%$ 范围内。尤其是,过去要达到 $60\mu\text{m}$ 以下的板厚有困难。为此,在该金属多孔体中,板厚薄且开孔率大,涂层量少。与过去相反,板厚越薄、材料成本越可降低。

②在过去采用的冲孔金属中,将活性物质填入连通穴的同时,在其表面上涂有活性物质的场合,由于不开连通穴部分的平面表面上涂上活性物质的密着性差,所以在以后加工时,有剥离等问题存在。为此,本发明的金属多孔体,由于金属纤维交织而成,连通穴以外的部分也有三维网络的构造,所以,将活性物质涂在表面上,并进入三维网络的开孔部分,其密着性非常好,在以后工序中,不会产生活性物质剥离的问题。

③有关本发明的金属多孔体,采用高速高压水流、针刺穿孔等方法,将金属纤维之间络交成三维网络,所以纤维之间具有非常多的交点。对这些金属纤维交点,不需要超过金属熔点的高温,而且在非氧化氛围中加压下织交并将金属纤维之间的交点直接熔接而成。另外,其中一边加压,一边使纤维之间熔接,所以纤维之间的接点多,由于这部分熔接,所以可制得具有抗张力的金属纤维多孔体。另外,金属

纤维的末端部分熔接,在金属多孔体的表面上不会显示出来。在金属多孔体上涂有活性物质以后,介入分离器旋转时,可以防止产生泄漏。并且,由于接点多,容易使电流通过,可以制成具有优良导电性的基板。还有,当比较电阻时,过去的冲孔金属(铁+镍电镀)为 $10\text{m}\Omega/50\text{mm}$,而本发明的镍金属多孔体为 $8\text{m}\Omega/50\text{mm}$,其电阻值降低了。

④将金属纤维用水流交织时,使连结板积载在支承体上设置有凸部,并用与薄板垂直方向的柱状水流喷入,那么纤维就可聚积在避开凸部的平坦部。并根据冲孔状、板条状、网孔状等在支承体上设置凸部的形状,可以进行各种形状的穴模拟。所以,可以简单地形成所要求的连通穴,而在其他工序中没有必要形成连通穴,可降低成本。而且,其中,可在纵向设有带状的平坦部分,也可以同时设在没有连通穴的引线部分。

⑤另外,由于构成多孔体的金属纤维的线细小,所以形成多孔体的厚度也薄。而且,由于开孔率大,所以活性物质填入量也多。为此,在提高多孔体本身导电性的同时,也可增多活性物质的填入量,从而提高电池容量。另外,基板的厚度薄了,则可增加其柔软性。填入活性物质后,在按规定尺寸切断工序中施加外力使局部不滞留而分散,所以,有可能发生变形和切断缺陷。而给螺旋型电池卷回而收容时,不发生泄漏和破裂,而容易卷回。

⑥由于用实体的金属纤维制成多孔质布结构体,所以在表面及内侧,开孔围绕成的金属部分分布均匀。另外,过去由于在有机纤维表面上施加镀层,使有机纤维烧失,无效部分就产生空洞。而本发明的金属纤维不存在空洞问题,也不存在活性物质没有填入的无效部分。另外,比过去有空洞的有机纤维的线径要细小,且提高开孔率,活性物质的填入量也可增加。另外,每 m^2 的金属量规定一定值时,开孔率如与过去相同则纤维根数增加,每 1 个开孔面积变小,就可提高导电性,亦提高了电池特性。

⑦在有关本发明的电池电极基板用的金属多孔体的制造方法中,过去必须的导电处理工序、电镀工序都被取消,也不存在用镀层制造金属多孔体时产生处理液的问题,因而可以防止公害产生。而且,与过去电镀方法相比,可降低电耗,大幅度降低成本。

⑧由于强度提高,在并用电镀场合时,由该电镀引起的金属附着量小,所以与过去仅用电镀法相比较,可以大幅度降低电耗。

图 1

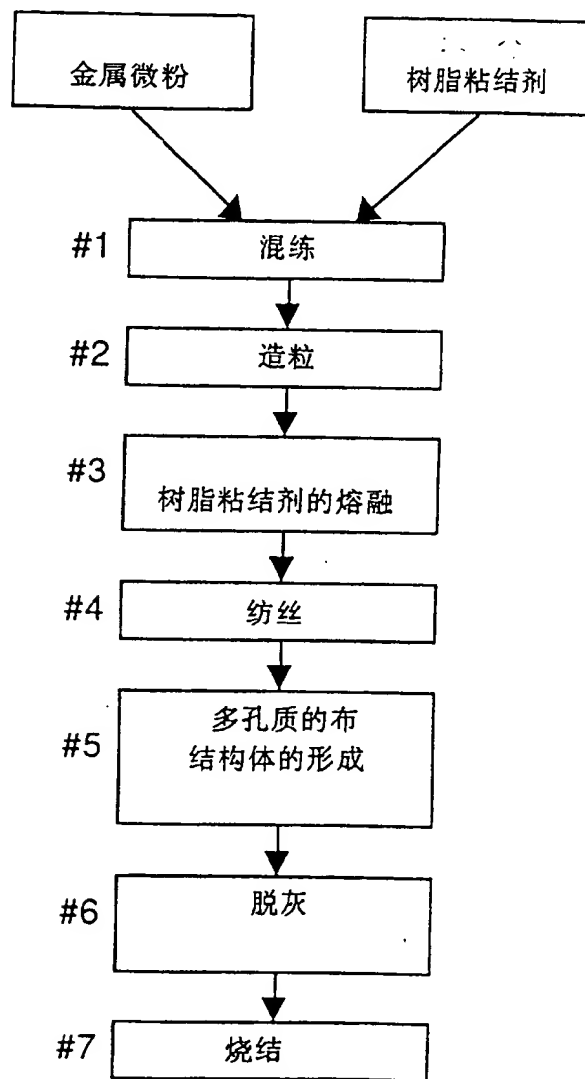


图 2

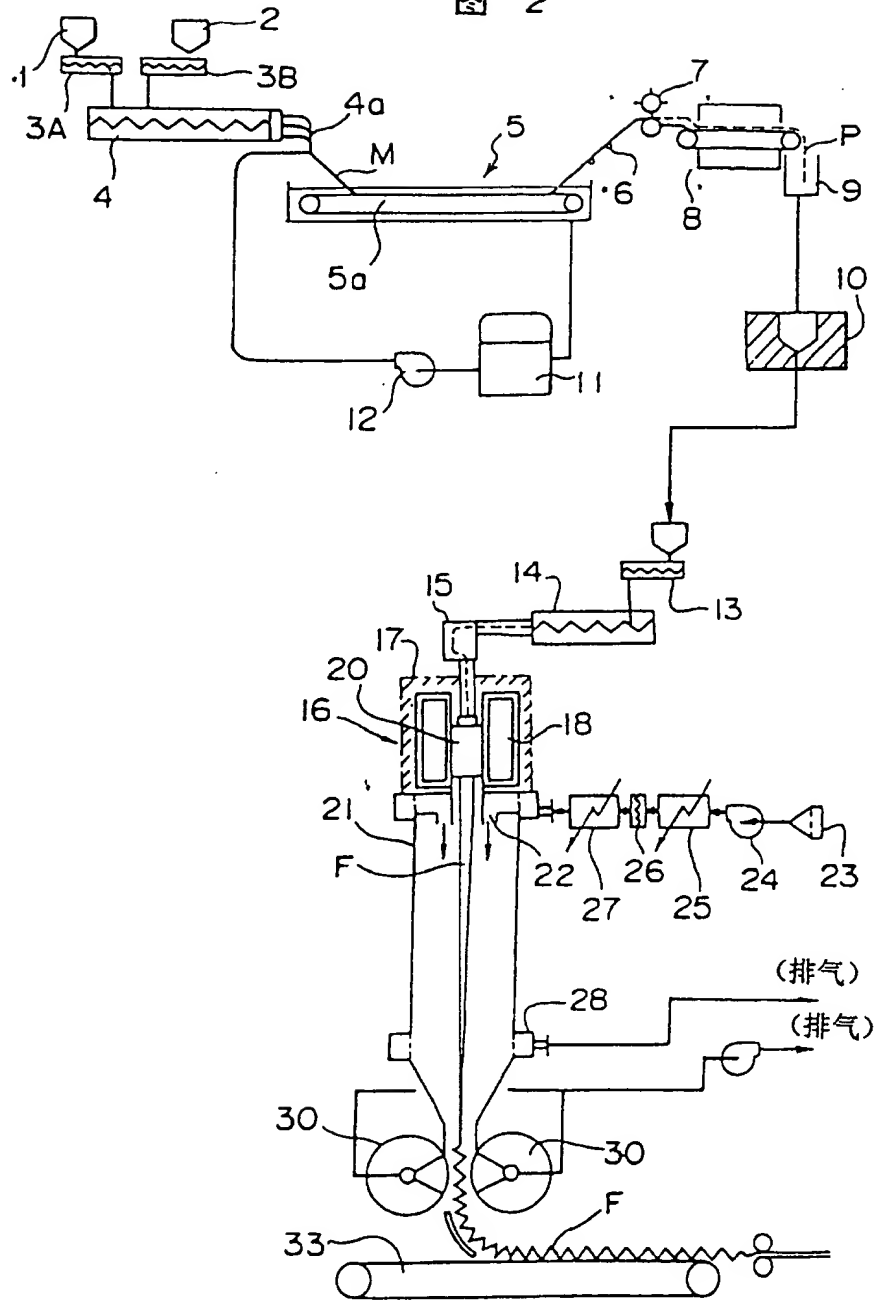


图 3

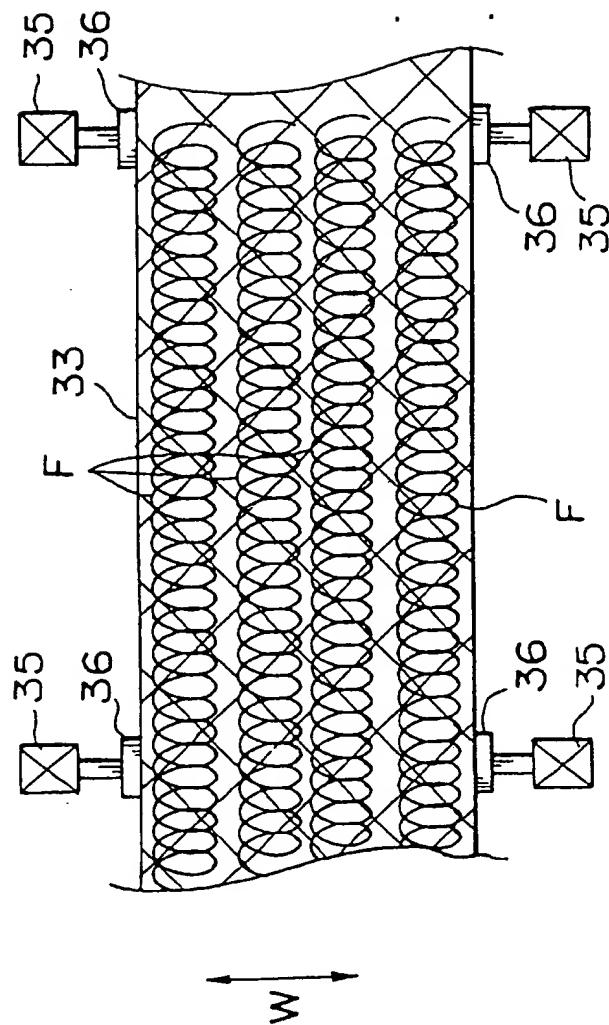


图. 4

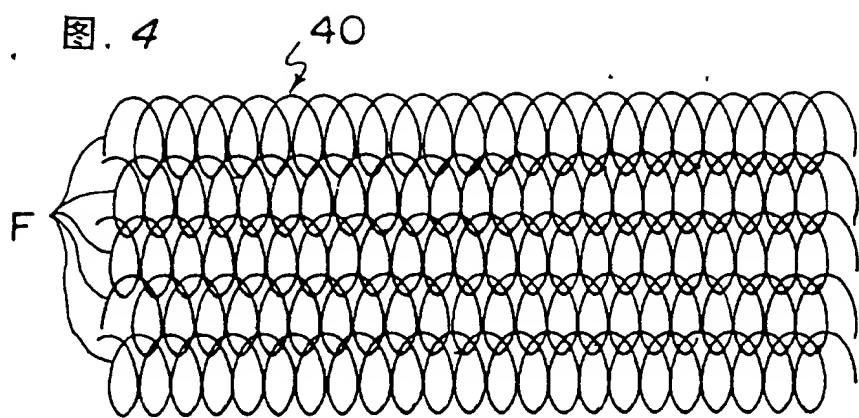
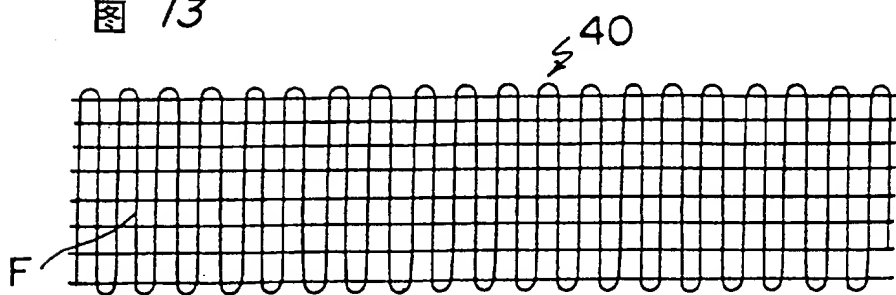


图 13



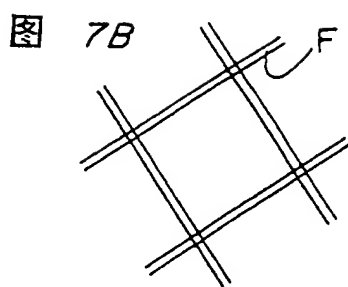
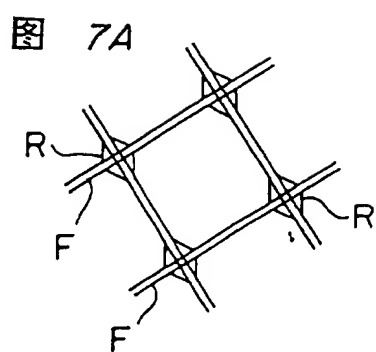
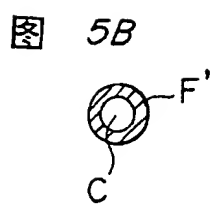
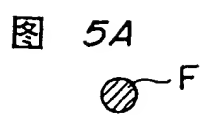


图 6A

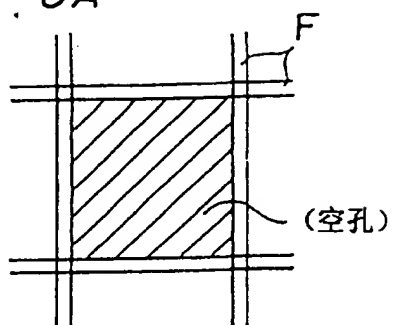


图 6B

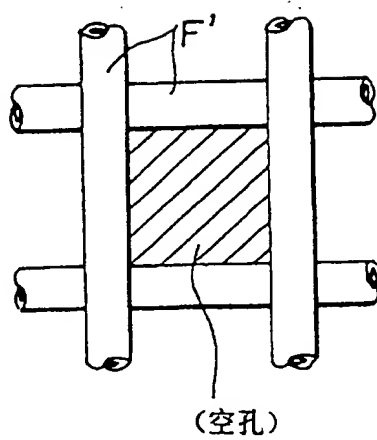


图 6C

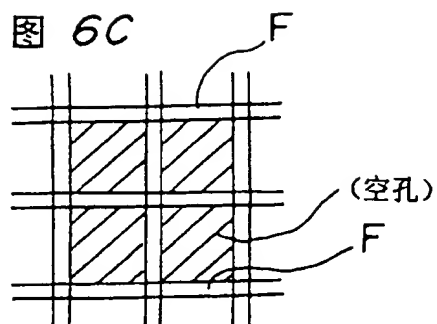


图 8A

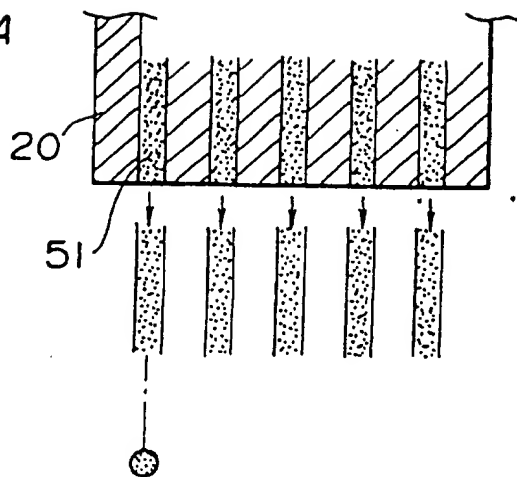
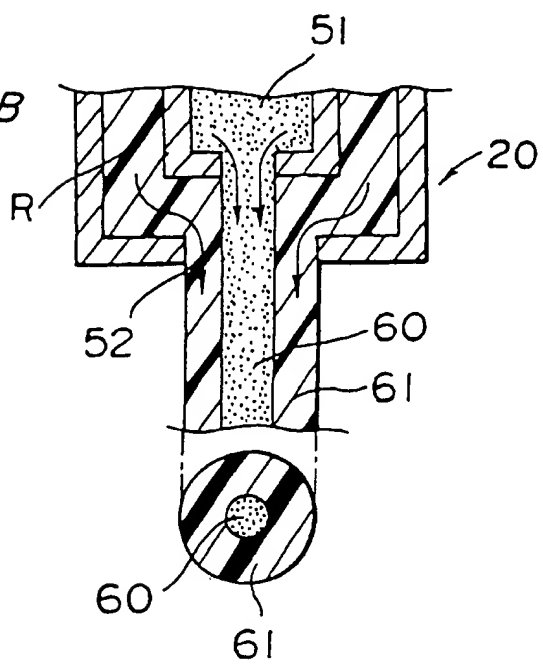
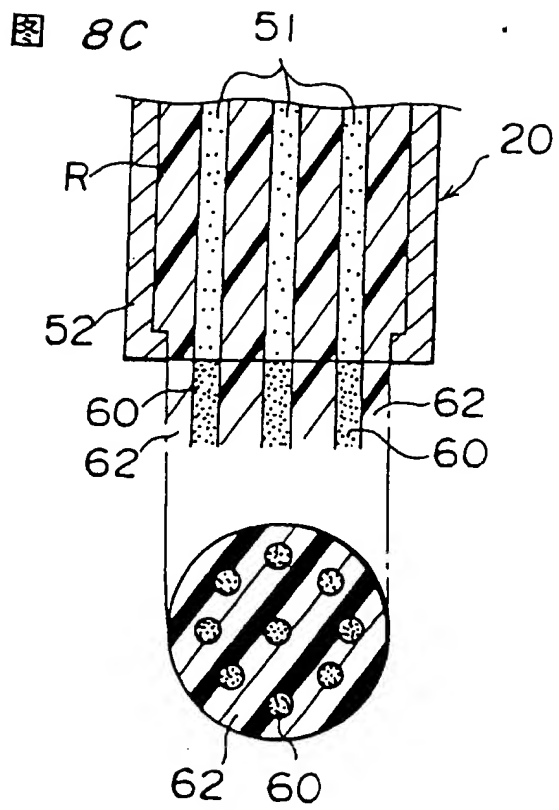


图 8B





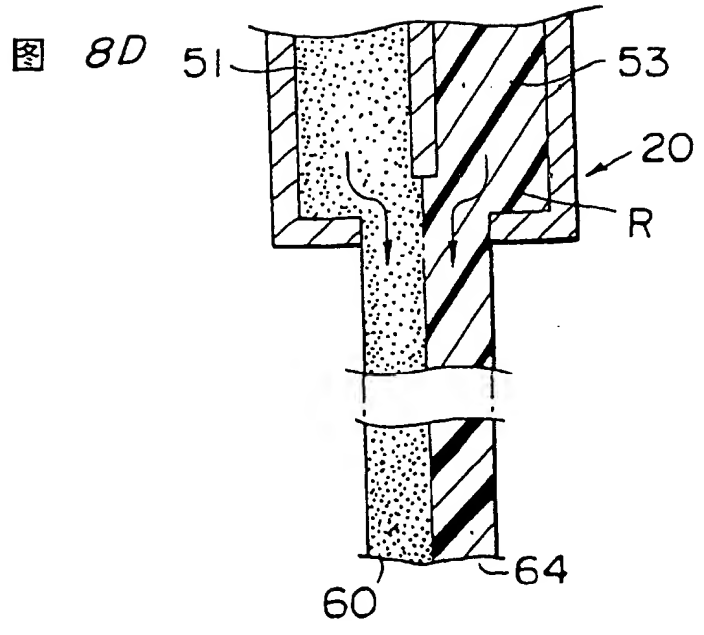


图 28

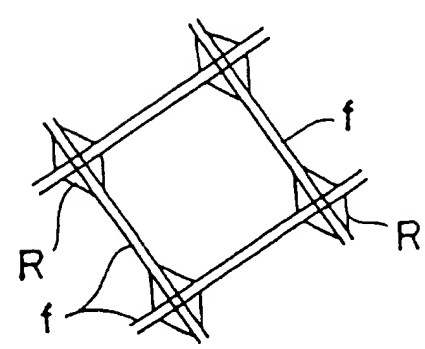


图 9

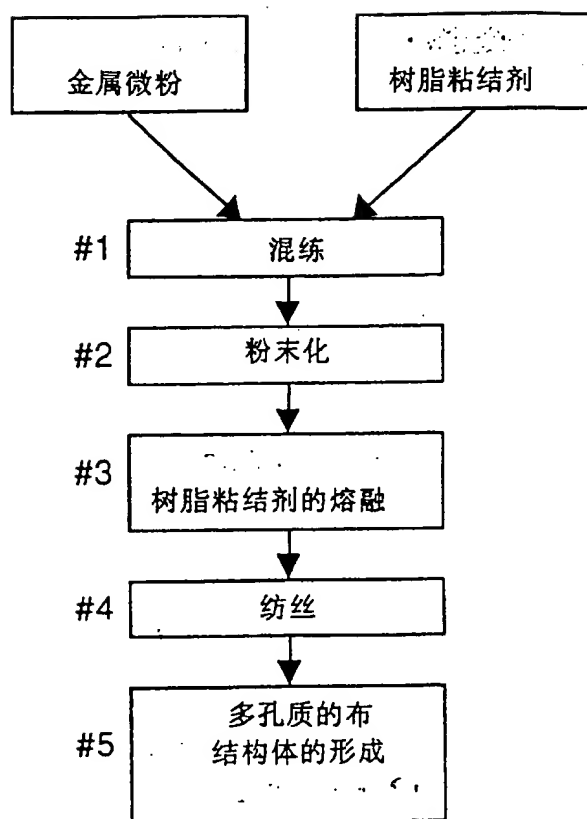


图 10

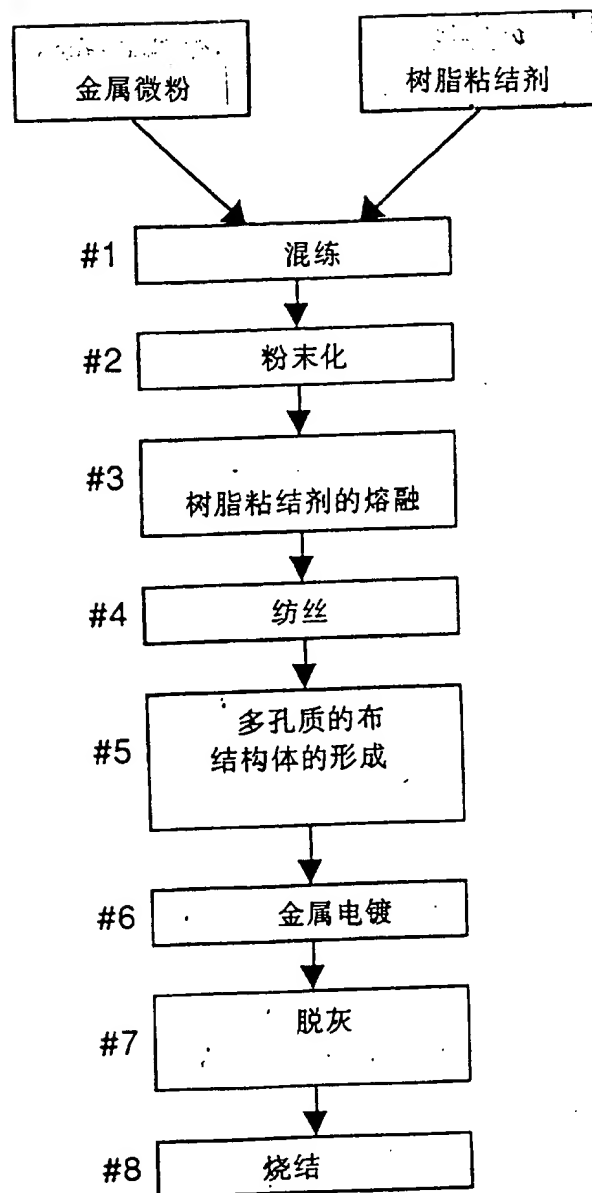


图 11

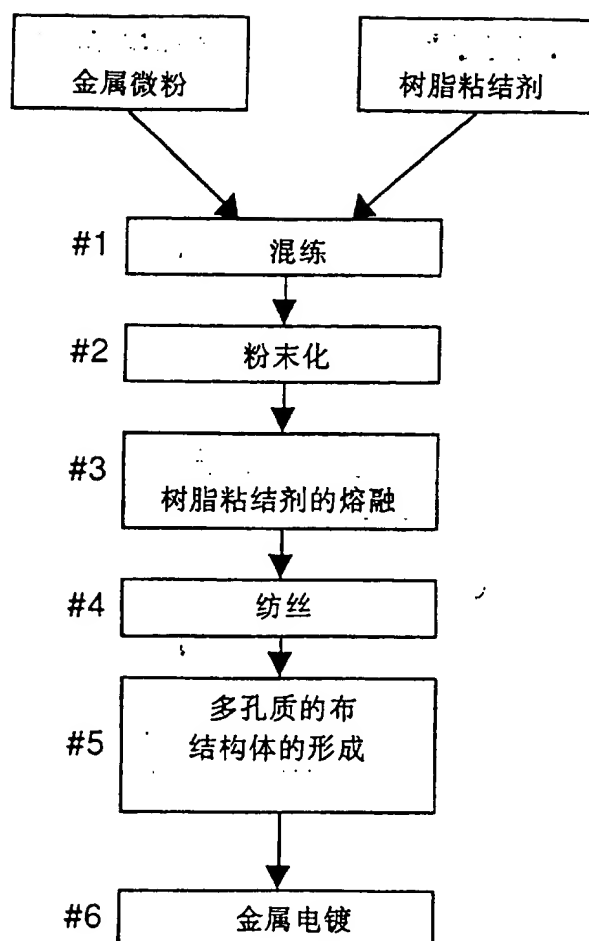


图 12A

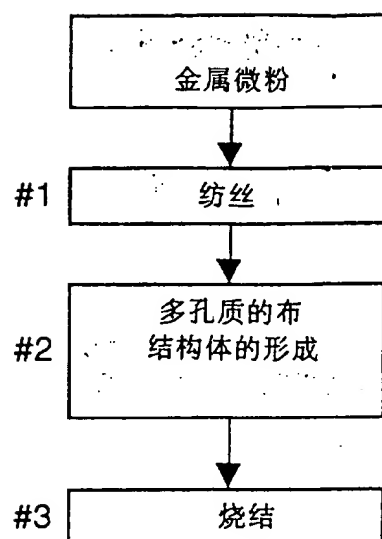


图 12B

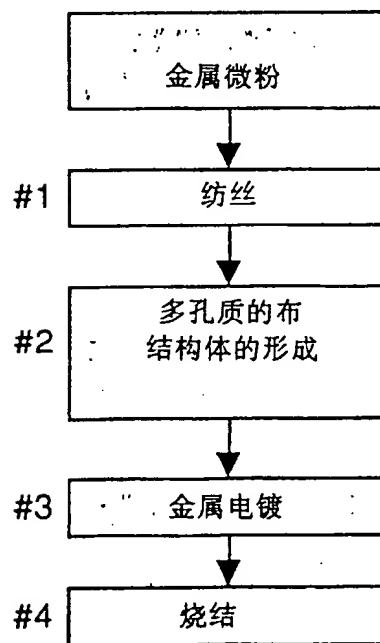


图 14A

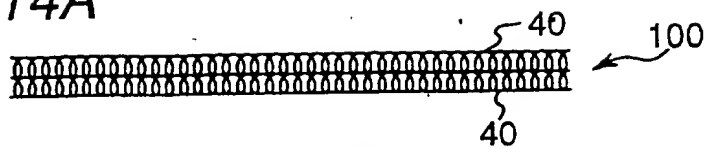


图 14B

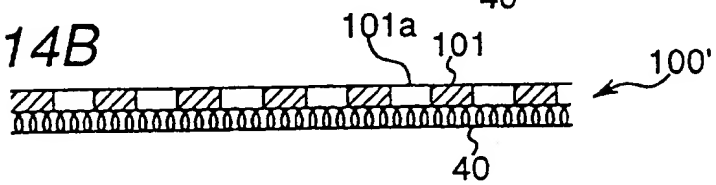


图 14C

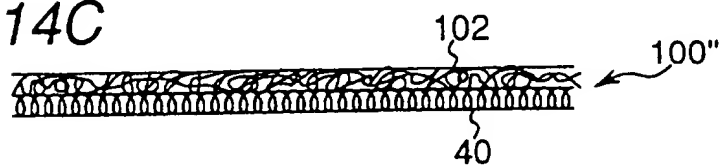


图 15

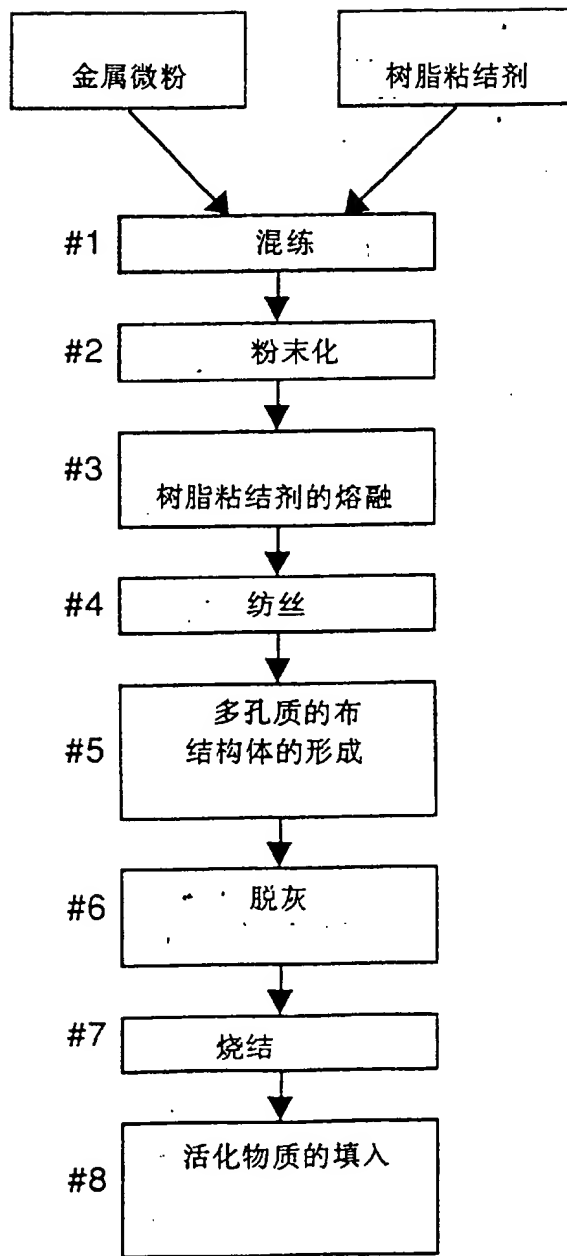


图 16

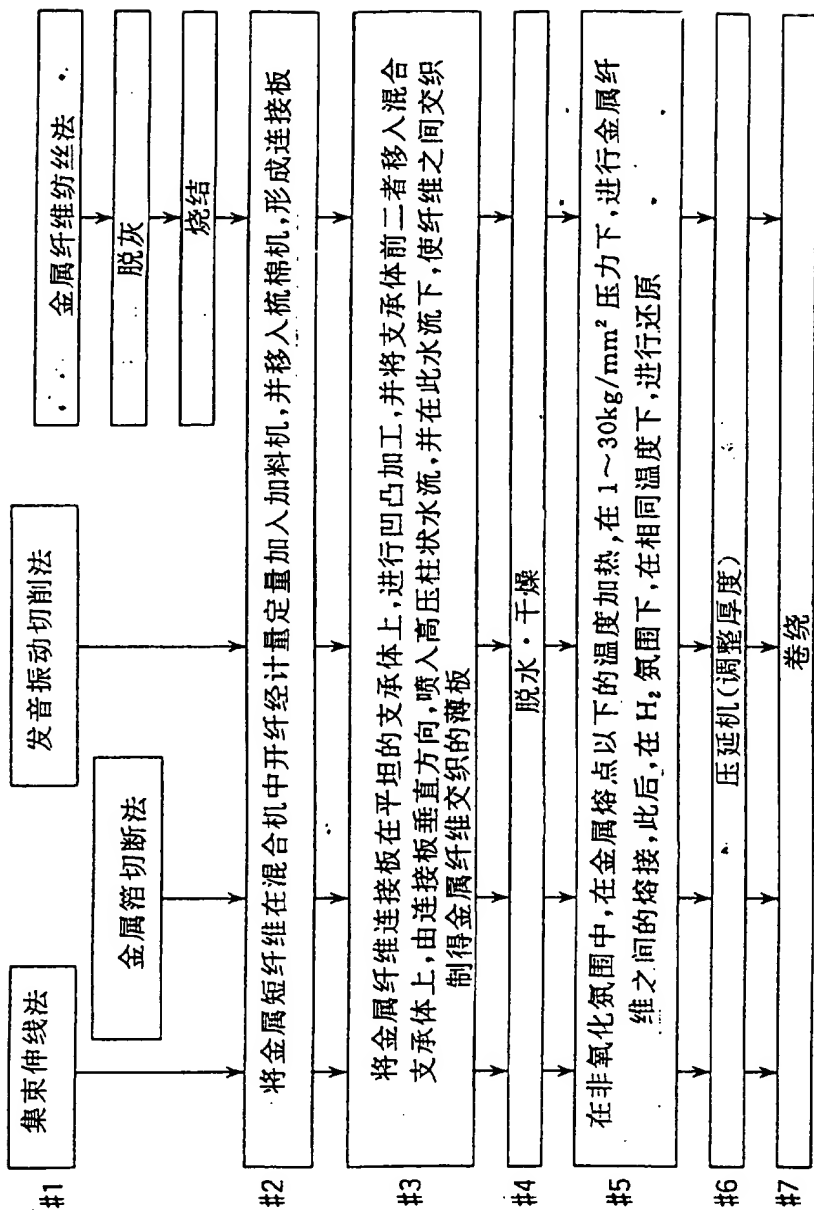


图 17

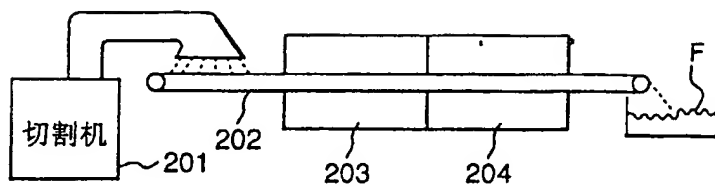


图 18

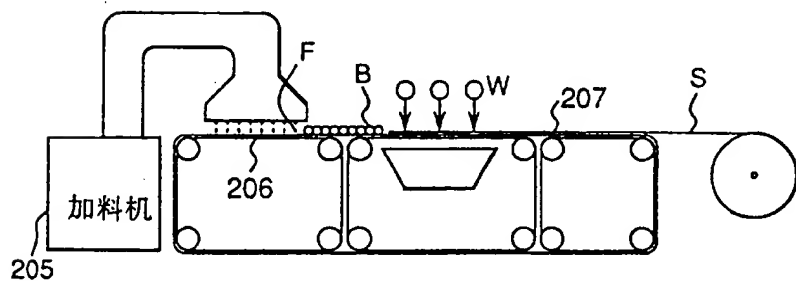


图 19A

图 19B

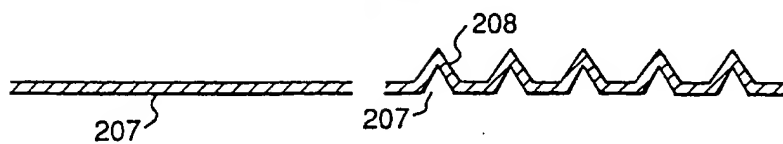
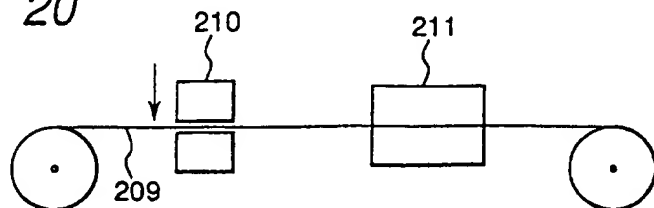


图 20



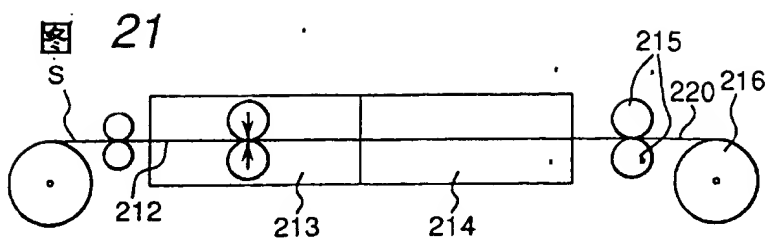


图 22

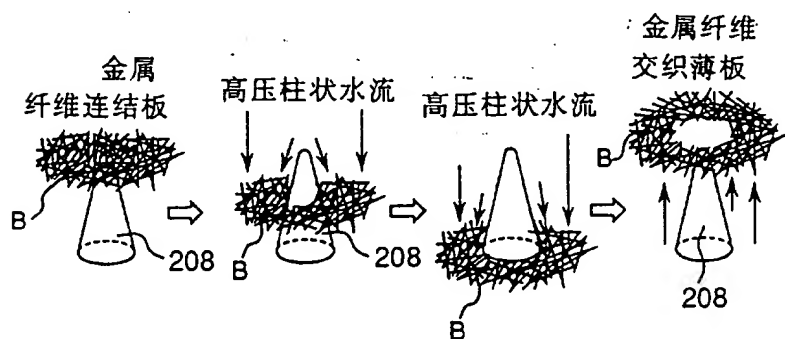


图 23A

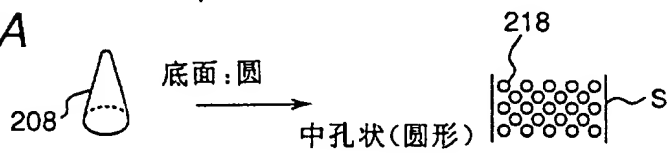


图 23B

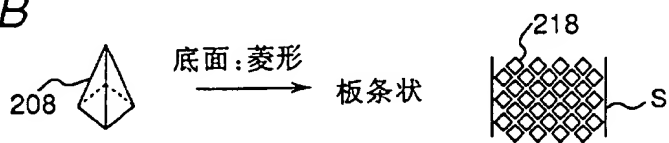
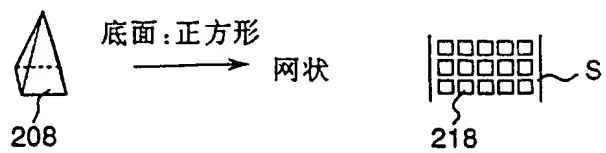


图 23C



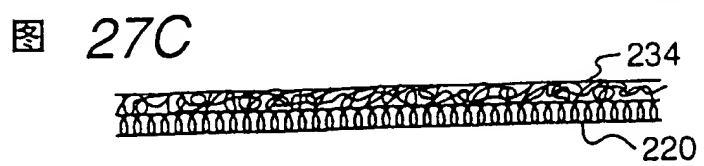
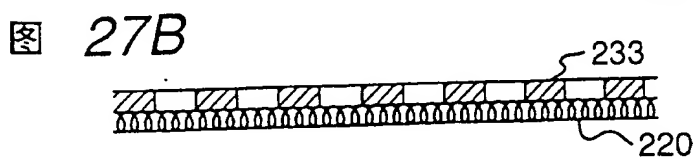
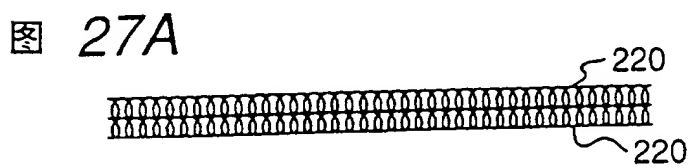
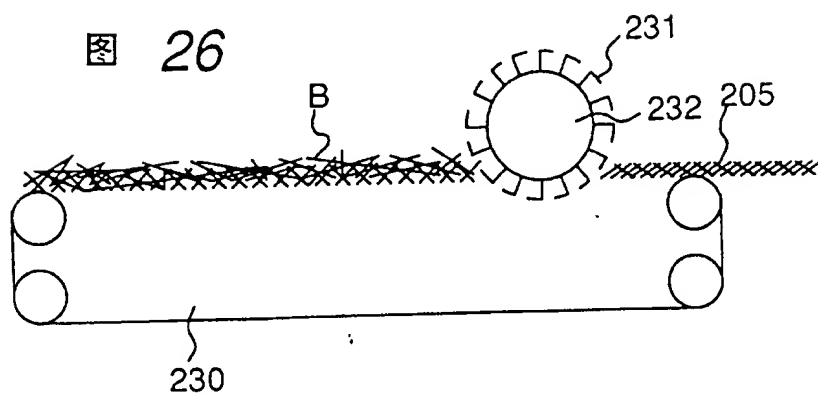
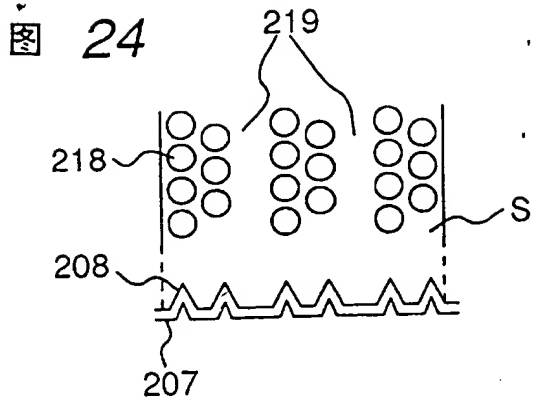


图 25

